

# EXPERIENTIA



UNIVERSITY OF HAWAII  
LIBRARY  
MAY 28 1949

REVUE MENSUELLE DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES  
MONATSSCHRIFT FÜR DAS GESAMTE GEBIET DER NATURWISSENSCHAFT  
RIVISTA MENSILE DI SCIENZE PURE E APPLICATE  
MONTHLY JOURNAL OF PURE AND APPLIED SCIENCE

Editores:

A.v. MURALT · L.RUZICKA · J.WEIGLE  
Bern Zürich Genève

Redactor: H. MISLIN, Basel

VERLAG BIRKHÄUSER AG. · BASEL 10  
SUISSE - SCHWEIZ - SVIZZERA - SWITZERLAND

Vol. V - Fasc. 4

15. IV. 1949

Fr. 2.50

## SOMMAIRE - INHALT - SOMMARIO - CONTENTS

F. SCHÜTZ: Cyanate . . . . .	133
K. v. FRISCH: Die Polarisation des Himmelslichtes als orientierender Faktor bei den Tänzen der Bienen . . . . .	142
G. Joos: Kristallspektren . . . . .	148

## Brèves communications - Kurze Mitteilungen - Brevi comunicazioni - Brief Reports

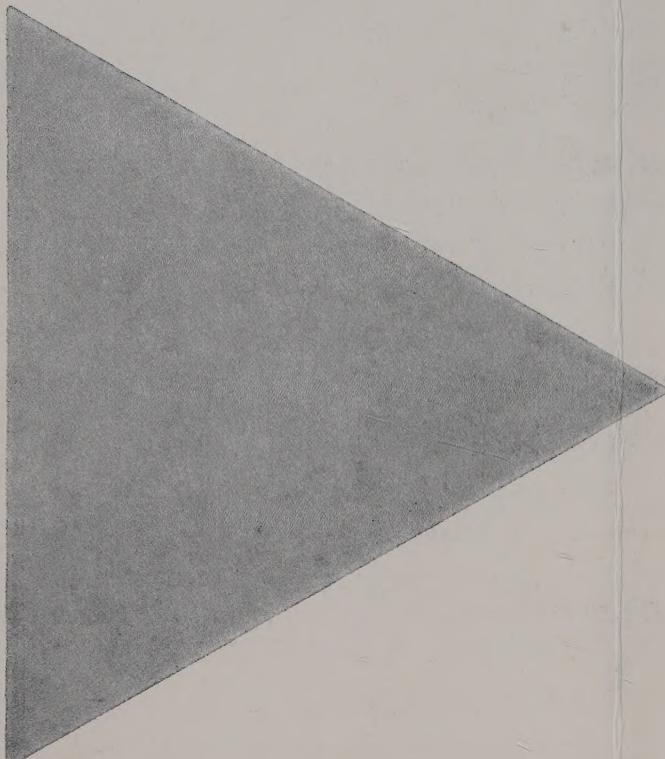
W. FEITKNECHT und H. BÜRKI: Basische Salze organischer Säuren mit Schichtenstruktur . . . . .	154
V. HARDUNG und W. Moos: Über den Einfluß von langsamem Kathodenstrahlen auf einzellige Lebewesen . . . . .	155
HELEN SCHOCH-BODMER, P. HUBER und E. STEINMANN: Chlorophyll in den Bastfasern von <i>Linum usitatissimum</i> L. . . . .	157
O. LHOTSKÝ: The Pore-Systems of the <i>Desmidiae</i> . . . . .	158
J. SCHWARTZKOPFF: Über den Zusammenhang von Gehör und Vibrationssinn bei Vögeln . . . . .	159
H. M. PETERS und P. N. WITT: Die Wirkung von Substanzen auf den Netzbau der Spinnen . . . . .	161
F. SCHALLER und C. TIMM: Schallreaktionen bei Nachtfaltern . . . . .	162
J. ARIËNS KAPPERS: Preliminary Data on the Function of the Paraphysis cerebri in Urodeles . . . . .	162
C. C. TAN and M. DE NICOLA: The Effect of Nitrogen-Mustard on Sea-Urchin Eggs . . . . .	164
PETR FRÄGNER: A New Antibacterial Substance from <i>Inoloma traganum</i> (Inolomin) . . . . .	167
P. CREPAX: Influence de l'éervation sur la composition des extraits protidiques des muscles striés . . . . .	167

## Nouveaux livres - Buchbesprechungen - Recensioni - Reviews

Chemical and Physical Investigations on Dairy Products. By H. Eilers, R. N. J. Saal, and M. van der Waarden (Elsevier Publishing Company, Inc., New York and Amsterdam, 1947) (Ref. Hostettler) . . . . .	169
Tabellen für Chemiker und Physiker. Von Max Lüthi (Verlag Wepf & Co., Basel 1948, (Ref. H. Schenkel) . . . . .	169
Das Geheimnis der Kristallwelt. Von H. Tertsch (Gerlach & Wiedling, Wien 1947) (Ref. W. Nowacki) . . . . .	170
Einführung in die Geologie der Umgebung von Basel. Von Paul Vosseler (Helbing & Lichtenhahn, Basel 1947) (Ref. P. A. Soder) . . . . .	170
Frontiers in Chemistry. Vol. V. By R. E. Burk, O. Grummitt (Interscience Publishers, Inc., New York, 1948) (Ref. C. A. Grob) . . . . .	170
Unit Processes in Organic Synthesis. By P. H. Groggins (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York and London, 1947) (Ref. C. A. Grob) . . . . .	171
Fundamentals of Photography. By Paul E. Boucher. Second edition (D. Van Nostrand & Co., New York, 1947) (Ref. F. Bürki) . . . . .	171
The Formation of the Continents by Convection. By G. F. S. Hills (Edward Arnold & Co., London, 1947) (Ref. E. Guyot) . . . . .	171
Teoria dell'urto ed unità biologiche elementari. Di Adriano Buzzati-Traverso e Luigi L. Cavalli (Casa editrice Longanesi & C., Milano 1948) (Ref. U. Cocchi) . . . . .	172
Sexual Behavior of the Human Male. By A. Kinsey, W. Pomeroy, and C. Martin. (W. B. Saunders Company, Philadelphia & London, 1948) (Ref. J. Heuscher) . . . . .	172

## Informations - Informationen - Informazioni - Notes

England, International Congress of Biochemistry. - England, Genetical Society, 100th Meeting . . . . .	172
--	-----



Lungen- und Bronchialtuberkulose  
Kavernen und Empyeme  
Nieren- und Darmtuberkulose  
Meningitis tbc  
Miliartuberkulose

## PAS-CILAG

p-aminosalicylsäure

Packungen:

500 und 1000 Dragées zu 0,3 g  
250 und 1000 Tabletten zu 0,5 g  
5 und 25 Ampullen zu 10 cc/20%

CILAG AKTIENGESELLSCHAFT SCHAFFHAUSEN



### Verzeichnis der Inserenten – Liste des annonceurs – List of advertisers – Experientia V/4

Ciba AG., Basel	Salvis AG., Luzern	Trüb Täuber & Co. AG., Zürich	H. R. Sauerländer & Co., Aarau
Lonza AG., Basel	N. Zivy & Cie., Basel	Huber & Cie. AG., Frauenfeld	Cilag AG., Schaffhausen
Sandoz AG., Basel	Steiner & Co., Basel	E. Mettler, Küsnacht-Zch.	Birkhäuser AG., Basel

## E X P E R .

L'EXPERIENTIA paraît le 15 de chaque mois. Vente et abonnement dans toutes les librairies suisses et étrangères, ou directement chez l'éditeur. Prix du numéro fr. 2.50. Abonnement pour un an fr. 24.– pour la Suisse; pour l'étranger fr. 28.–. Ces prix s'entendent en francs suisses.

Die EXPERIENTIA erscheint am 15. jedes Monats und kann im In- und Auslande durch jede Buchhandlung oder direkt vom Verlag bezogen werden. In Belgien, Luxemburg, Dänemark, Schweden, Norwegen, Finnland, Tschechoslowakei, Portugal und Marokko nehmen auch die Postämter Bestellungen entgegen.

Der Abonnementspreis beträgt in der Schweiz Fr. 24.–, im Ausland Fr. 28.–; die Einzelnummer kostet Fr. 2.50.

Insertionspreise:  $\frac{1}{1}$  Seite Fr. 200.–,  $\frac{1}{2}$  Seite Fr. 120.–,  $\frac{1}{4}$  Seite Fr. 70.–. Inseratenannahme durch den Verlag.

EXPERIENTIA esce al 15 di ogni mese e può esser richiesta ad ogni libreria svizzera o estera, o anche direttamente alla casa editrice. Il prezzo del singolo fascicolo è di fr. 2.50. L'abbonamento annuo è di fr. 24.– per la Svizzera; all'estero fr. 28.–. I prezzi vanno intesi in valuta svizzera.

EXPERIENTIA is published on the 15<sup>th</sup> of every month and can be obtained in any country through the booksellers or from the publishers. The price per number is fr. 2.50, by annual subscription by inland mail fr. 24.–; other countries fr. 28.–. Prices in Swiss currency. Prices for advertising:  $\frac{1}{1}$  page fr. 200.–,  $\frac{1}{2}$  page fr. 120.–,  $\frac{1}{4}$  page fr. 70.–. Advertisements should be sent to the publishers.

Verlag Birkhäuser AG., Basel 10 (Schweiz), Elisabethenstraße 15  
Tel. 49800; Telegrammadresse: Edita Basel



ELEKTRISCHE  
WÄRMEGERÄTE  
FÜR  
LABORATORIEN

SALVIS A  
LUZERN

**Elektrische Trocken- und Sterilisierschränke**  
**Bakterienbrutschränke**  
**Kleintiegel- und Muffelöfen**  
**Sand- und Wasserbäder**  
**Heizkalotten**  
**Wasserdestillierapparate**  
**Heizplatten und Heiztrichter**  
**Spezialapparate-Konstruktionen aller Art für Laboratorien**

## Universal - Kathodenstrahlzoszillograph



Der Oszilloskop eignet sich besonders für Stoßprüfungen und Untersuchungen von Abschaltvorgängen usw.

Seine Hauptdaten sind folgende:  
Eingebaute Hochspannungsanlage für 15, 25, 35 und 45 kV.

Empfindlichkeit in V/mm:

für die Zeitachse:

0,55 × Anodenspannung in kV;

für die Meßspannung:

0,44 × Anodenspannung in kV.

Strichscharfe: 0,03—0,3 mm,  
log. Zeitablenkung  $1 \mu\text{s}$ — $1000 \mu\text{s}$   
lin. Zeitablenkung  $1000 \mu\text{s}$ — $1 \text{s}$   
einmalig und wiederholt

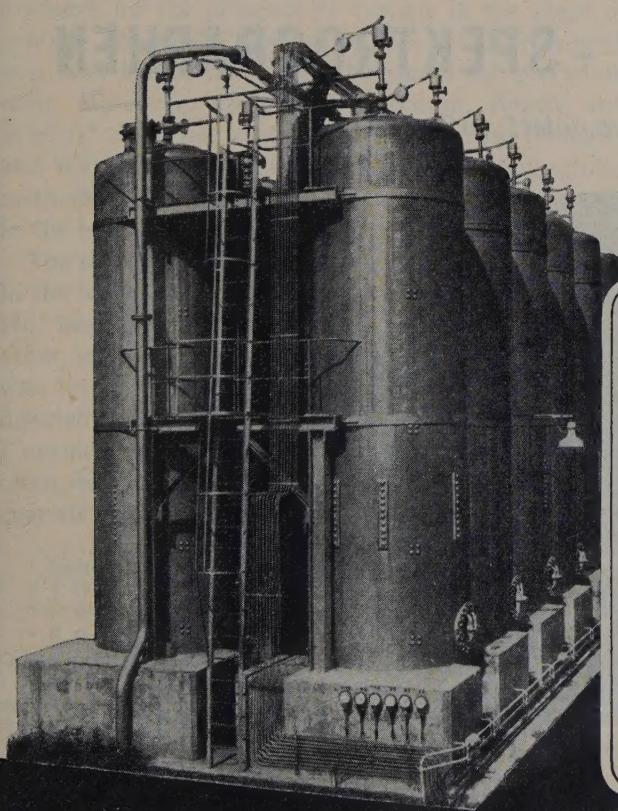
Einschwingzeit:  $0,2 \mu\text{s}$

Registrierformat:  $6 \times 6 \text{ cm}$

Registriervermögen: 10—15 Perioden pro mm.

## Trüb, Täuber & Co. AG.

Fabrik elektrischer Meßinstrumente und wissenschaftlicher Apparate, Zürich  
Besuchen Sie uns an der SCHWEIZER MUSTERMESSE in Basel am Stand 1232, Halle V.



*Lonza*

Ammoniak, flüssig und wasserfrei, Salmiakgeist, Salpetersäure und Mischsäure aller Grädigkeiten \* Ammonsulfat, Natriumnitrat, Ammonnitrat, Natriumnitrit, Natriumacid in besonders reiner Qualität für technische Zwecke \* Formaldehyd, Acetaldehyd, Paraldehyd, Crotonaldehyd, Essigsäure, Eisessig, Essigsäure-Anhydrid, Natriumacetat, Pentaerythrit \* Methyl- und Butylalkohol und deren Acetate \* Aceton, Äthylacetat und Speziallösungsmittel, Celluloseacetat in allen Qualitäten \* Dicyandiamid, Guanidinnitrat, Nitrobenzol, Anilinöl, Acetanilid.

**LONZA ELEKTRIZITÄTSWERKE UND CHEMISCHE FABRIKEN · AKTIENGESELLSCHAFT · BASEL**



# METTLER-Analysenwaagen

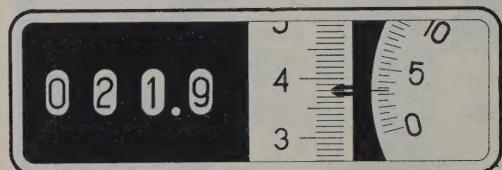


Schweizer Mustermesse Basel  
7.—17. Mai 1949

Stand 2620 - Halle III b - 2. Stock

Genau      sicher  
schnell      einfach

Sie lesen direkt ab:



Gewicht: 21,93833 g

Verlangen Sie unverbindlich Offerte oder  
Demonstration in Ihrem Labor

**E. METTLER**

Fabrik für Analysenwaagen  
**Zürich 1**

Pelikanstraße 19 - Telephon (051) 25 25 70

## SPEKTROPHOTOMETER - SPEKTROGRAPHEN

für Sichtbares, Ultraviolett, Infrarot



**N. ZIVY & CIE**

Basel 9 - Spalenring 164 - Telephon (061) 259 90

# EXPERIENTIA

Vol. V - Fasc. 4

Pag. 133-172

15. IV. 1949

## Cyanate

By F. SCHÜTZ, Birmingham<sup>1</sup>

WALKER and HAMBLY<sup>2</sup> showed that the isomeric transformation of ammonium cyanate into urea (WÖHLER<sup>3</sup>) was spontaneously reversible in aqueous solutions. At equilibrium at 100°, a 0.1 M solution of urea was said to contain approximately 95% urea and 5% ammonium cyanate. WERNER<sup>4</sup> denied formation of cyanate from urea at temperatures below 60°. According to this author aqueous solutions of urea, kept for many months at room or body temperature under sterile conditions, did not contain traces of cyanate.

Whether cyanate is formed in the body from urea by a reverse WÖHLER reaction, thus:  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow \text{NH}_4\text{CNO}$ , does not appear to have been investigated. At one time ammonium cyanate was thought to be a precursor of urea in the mammalian organism<sup>4,5</sup>, a possibility which could finally be discarded through the work of KREBS<sup>6</sup>. MONTGOMERY<sup>7</sup> claimed to have found evidence for the presence of cyanate in the blood of rabbits. The results reported by this author were however well within the limits of error of the procedure used. Moreover, using this procedure, BADER and SCHÜTZ<sup>8</sup> could not confirm his results. Also NICLOUX and WELTER<sup>9</sup> in a careful study, and applying similar methods, found no evidence for the presence of cyanate in the body.

The reason why the formation of cyanate from urea in the body, and a possible physiological role of cyanate, has apparently never been taken into consideration, is probably due to the fact that the few authors who briefly mentioned the pharmacological effects of injected cyanate, usually reported it to be very toxic ("cyanate poisoning"). Undoubtedly the results were often due to impurities. Most commercial samples of cyanate contain appreciable amounts of cyanide. Only

VØEGTLIN, JOHNSON, and DYER<sup>1</sup> noted the low toxicity of potassium cyanate in the intact animal, and HOLMES and WATCHORN<sup>2</sup> found it of low toxicity when added to embryo kidney tissue cultures. VOIGT<sup>3</sup> described increased reflex activity and convulsions, following high and mostly lethal doses.

In the following a summary is given of several investigations, which were all started more or less simultaneously, with a view to investigating with newly developed, highly sensitive methods, the presence and formation of cyanate in the mammalian organism, its pharmacological actions and its possible physiological significance.

### *Preparation and properties of pure sodium cyanate from urea*

When prepared from cyanide, or by heating alkali metal hydroxides or carbonates with NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>, sodium cyanate samples contain impurities (cyanide, carbonate, etc.), which preclude their use for biological experiments. When prepared by isomerization from urea, by boiling a solution of the latter substance in water or alcohol, in the presence of alkali hydroxide, the samples contain large amounts of carbonate, due to hydrolysis of cyanate in the presence of water<sup>4</sup>. BADER, DUPRÉ, and SCHÜTZ<sup>5</sup> based their method on isomerization of urea to NH<sub>4</sub>CNO under anhydrous conditions. Sodium metal, and not NaOH, is dissolved in dry butanol and urea is then added in equimolecular quantities; the mixture is refluxed. Insoluble sodium cyanate separates in almost theoretical yield, which contains carbonate as the only detectable impurity (0.5–1.5%).

### *Is cyanate formed spontaneously in aqueous solutions of urea at body temperature?*

As the first step in studying the problem of cyanate formation in the organism, experiments were carried out with the sole aim of establishing whether cyanate was still spontaneously formed in aqueous solutions of urea at body temperature. This, as mentioned above, was previously denied by WERNER.

<sup>1</sup> C. VØEGTLIN, J. M. JOHNSON, and H. A. DYER, *J. Pharmacol.* 27, 467 (1926).

<sup>2</sup> B. E. HOLMES and E. WATCHORN, *Biochem. J.* 23, 199 (1929).

<sup>3</sup> F. VOIGT, *Arch. exp. Pathol. Pharmak.* 164, 215 (1932).

<sup>4</sup> A. HALLER, *Ann. Chim. (Phys.)* 9, (6), 275 (1886). *C.R. Acad. Sci., Paris* 102, 974 (1886).

<sup>5</sup> R. BADER, D. J. DUPRÉ, and F. SCHÜTZ, *Biochim. biophys. acta* 2, 543 (1948).

<sup>1</sup> Medical School, Department of Pharmacology, Birmingham.

<sup>2</sup> J. WALKER and F. J. HAMBLY, *J. Chem. Soc.* 67, 746 (1895).

<sup>3</sup> F. WÖHLER, *Ann. Chim. Phys.* 37, 330 (1828).

<sup>4</sup> E. A. WERNER, *The Chemistry of Urea* (London, Longmans, Green & Co., 1923).

<sup>5</sup> L. SALKOWSKI, *Hoppe-Seyl. Z.* 1, 1 (1874). — F. HOFMEISTER, *Arch. exp. Path. Pharmak.* 37, 426 (1896). — W. R. FEARON and E. G. MONTGOMERY, *Biochem. J.* 18, 576 (1924).

<sup>6</sup> H. A. KREBS and K. HENSELEIT, *Hoppe-Seyl. Z.* 210, 33 (1932).

<sup>7</sup> H. A. KREBS, *Ergebn. Enzymforsch.* 3, 247 (1934).

<sup>8</sup> E. G. MONTGOMERY, *Biochem. J.* 19, 71 (1925).

<sup>9</sup> R. BADER and F. SCHÜTZ, unpublished experiments.

<sup>10</sup> M. NICLOUX and G. WELTER, *C.R. Acad. Sci., Paris* 174, 1733 (1922).

The isomeric change in question could, theoretically, be demonstrated by showing the gradual decrease in the amount of urea originally present in the solution. Since, however, even at high temperature only a small percentage of urea isomerizes into ammonium cyanate, the expected decrease of urea would probably be near or within the margin of error of the most sensitive quantitative methods for the determination of this substance. On the other hand the existing methods for the determination of cyanate<sup>1</sup> were found to be too insensitive, especially when urea was present in higher

of a Hartridge reversion spectroscope. Urea, even in  $M$  solution does not alter the spectrum of methæmoglobin. Neither is the development of the spectrum of cyanate-methæmoglobin inhibited by the presence of urea.

*Manometric method.* It is known that cyanate decomposes into  $\text{CO}_2$  and  $\text{NH}_3$  on addition of acids. DIRNHUBER and SCHÜTZ<sup>1</sup> studied the acid decomposition of cyanate by means of the Warburg technique. Buffer solutions of different  $p_{\text{H}}$  were added to a cyanate solution and the amount of  $\text{CO}_2$  evolved was measured manometrically. They found that weak acidification ( $p_{\text{H}} > 5$ ) at room temperature resulted in very slow hydrolysis of cyanate. Only below  $p_{\text{H}} 5$  was the decomposition more rapid (Fig. 1).

Since carbonate is very rapidly decomposed at  $p_{\text{H}} 5$ , where cyanate is relatively stable, both substances could be determined in the same experiment by adding first a buffer solution of  $p_{\text{H}} 5$  from one side-arm and, immediately after renewed equilibration, a strong acid from the other side-arm. The amounts of  $\text{CO}_2$  evolved after each addition were recorded separately; the respective concentrations of carbonate and cyanate were calculated therefrom.

Evidence was obtained by both methods, that contrary to the opinion of earlier workers, cyanate is formed in pure aqueous urea solutions, at  $p_{\text{H}} 7.0-7.4$ , at body and even at room temperature. The transformation urea  $\rightarrow$  ammonium cyanate is very slow at the low temperatures.

Equilibrium at  $38^\circ$  is reached only after several days. After 27 h at  $38^\circ$  only about  $1/3$  was formed of the amount formed after 7 days. The amounts of urea found to be converted into cyanate, at equilibrium, vary according to the initial concentration of urea in the solution. A 0.28 M urea solution contained 0.75% of the amount of urea initially present as cyanate, while only a fraction of this percentage was found in solutions of a higher initial urea concentration.

It thus became clear that, in aqueous solutions at physiological temperature and  $p_{\text{H}}$ , urea undergoes spontaneous isomerization into ammonium cyanate. It became therefore more probable, that this reaction should also take place in the body.

#### *The distillation of cyanic acid from aqueous solutions of cyanate and from tissues*

Both, the spectroscopic and manometric methods for the determination of cyanate were suitable for pure aqueous solutions of urea, but considerable difficulties were encountered in trying to apply these methods to biological material. Another method was therefore developed.

Distillation *in vacuo* of cyanic acid, set free from aqueous solutions of cyanate through acidification, was apparently never carried out successfully. This is due to the fact that, on acidification, cyanate is known to decompose rapidly into  $\text{CO}_2$  and  $\text{NH}_3$ .

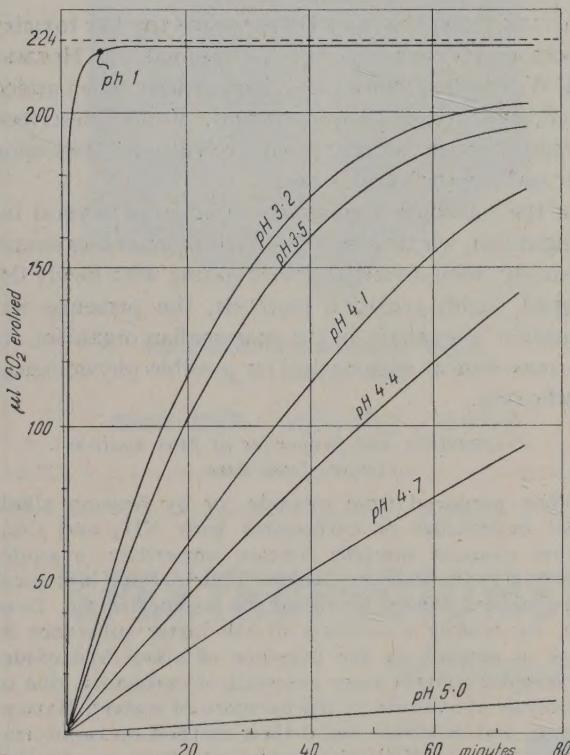


Fig. 1. — Decomposition of cyanate at various  $p_{\text{H}}$ . 0.2 ml 0.05 M NaCNO was added from the side-arm to 2.5 ml buffer solutions (0.8-3 M) of various  $p_{\text{H}}$ , contained in the main-compartment of Warburg vessels at  $18^\circ \text{C}$  (DIRNHUBER and SCHÜTZ<sup>2</sup>).

concentrations. Two new and highly sensitive methods for the detection and quantitative determination of cyanate in aqueous solutions were developed.

*Spectroscopic method.* In the course of a study of the reaction of cyanate with blood pigments it was found that cyanate combined readily with methæmoglobin. When a sufficient amount of cyanate is added to methæmoglobin, the  $\alpha$ -band, normally at 6325 Å, is shifted to 6285 Å; the absolute intensity of light absorption at these wave-lengths is also much increased<sup>3</sup>. Intermediate readings between the two extremes (6325 and 6285 Å) can only be made by means of small dispersion spectrometers, most conveniently by means

<sup>1</sup> A. T. HERTIG, Z. angew. Chem. 14, 585 (1901).

<sup>2</sup> P. DIRNHUBER and F. SCHÜTZ, Biochem. J. 42, 628 (1948).

<sup>3</sup> F. SCHÜTZ, Nature, Lond. 155, 759 (1945). — R. BADER, P. DIRNHUBER, and F. SCHÜTZ, Biochim. biophys. acta, in the press (1949).

<sup>1</sup> P. DIRNHUBER and F. SCHÜTZ, Biochem. J. 42, 628 (1948).

Since, however, cyanate was found to be relatively stable at  $p_H$  5<sup>1</sup>, it seemed possible that distillation was hitherto unsuccessful, not because mild acidification *in vacuo* would necessarily cause complete decomposition of the liberated cyanic acid, but because cyanic acid was lost on condensation in an aqueous milieu, through decomposition and polymerization. On this assumption DIRNHUBER and SCHÜTZ<sup>2</sup> developed a new technique by which cyanic acid could successfully be distilled.

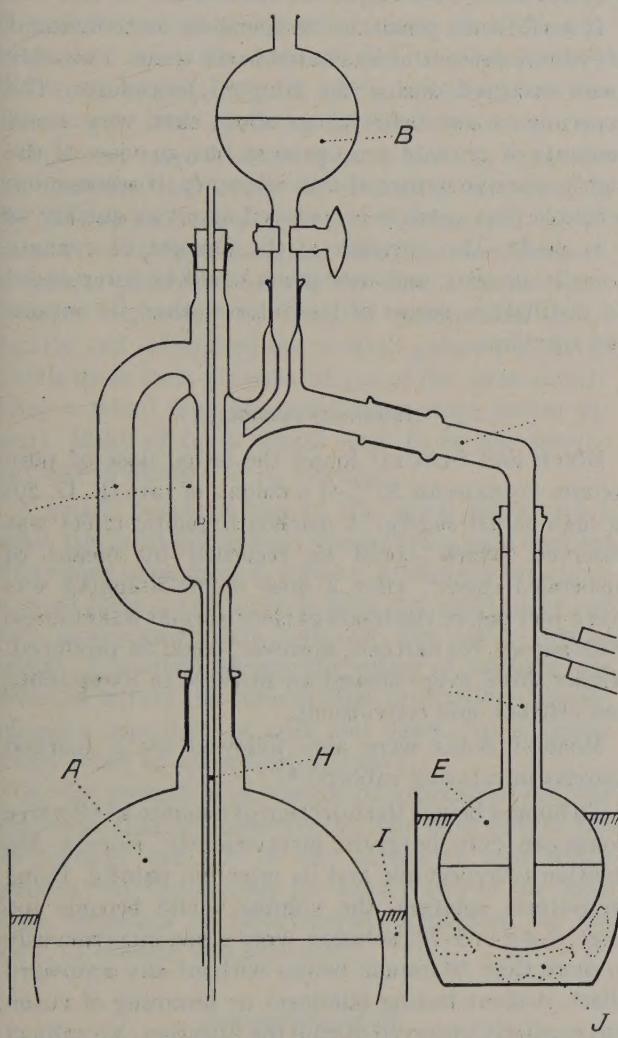
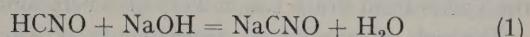


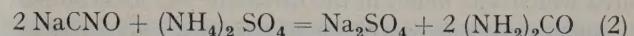
Fig. 2. - Distillation of cyanic acid by means of acidification to  $p_H$  5 in a high vacuum. Condensation of HCNO in NaOH at 0°. For explanation see text (DIRNHUBER and SCHÜTZ<sup>2</sup>).

By means of the arrangement shown in Fig. 2, aqueous solutions of pure sodium cyanate were brought to  $p_H$  5.0–5.3 in a high vacuum. Without special arrangements for condensation, the acid undergoes rapid and complete decomposition in a neutral aqueous medium, even at 0°. If, however, the distilled acid was condensed in 0.1–0.2 N sodium hydroxide at

0°, varying amounts were transformed into the more stable sodium cyanate, thus:

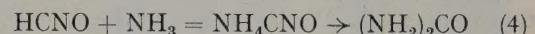
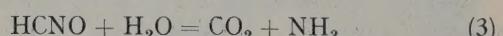


Sodium cyanate present in the receiver was converted into urea by incubating with an excess of ammonium ions, thus:



Yields of 30–37% of the equivalent urea were regularly obtained from distillations under optimal conditions.

A part of the cyanic acid was hydrolysed during the procedure, yielding one mol of ammonia which, with another mol of cyanic acid, gave one mol of urea, thus:



Whilst two mols of cyanate yield one mol of urea according to (3) and (4), only one mol of cyanate is needed to yield one mol of urea according to (1) and (2).

Some urea is therefore found in the distillate on mild acidification ( $p_H$  6), even without previous incubation with ammonium ions. On mere acidification usually one-fifth of the amount was found, which was obtained after incubation with ammonium ions. Thus, still less than theoretically to be expected was obtained from the samples which were incubated at  $p_H$  6 in the absence of  $\text{NH}_4^+$ . This must be ascribed to increased amounts of cyanate having been hydrolysed.

When the above-mentioned method of distillation of cyanic acid was applied to biological material<sup>1</sup>, it was soon found that, if at all, the amounts of cyanate present were very small. Larger quantities of brain from freshly killed cows, etc., were ground with sand. This was done uniformly, but not too thoroughly in order to keep a fair amount of cells undamaged. The ground material, in Krebs-Ringer solution (5:1 v/v), containing bicarbonate and glucose, was shaken in a Warburg apparatus at 38° under physiological aerobic conditions; a stream of oxygen, containing 5%  $\text{CO}_2$ , was bubbled through the mixture. After 1–3 h the material was subjected to the high vacuum distillation as described above. Significant amounts of urea were found in the distillate after the latter was incubated with  $\text{NH}_4^+$ -ions.

A number of control experiments excluded the possibility of the yields being due to "entrained" urea, carried over in minute droplets. Artificial production, under the conditions of the experiment, of the urea-yielding volatile substance was also excluded. No yields were obtained from liver tissue under conditions which gave regular yields from brain tissue. These

<sup>1</sup> P. DIRNHUBER and F. SCHÜTZ, Biochem. J. 42, 628 (1948).

<sup>2</sup> P. DIRNHUBER and F. SCHÜTZ, Biochem. J. 41, liv (1947); Biochim. biophys. acta 2, 362 (1948).

<sup>1</sup> P. DIRNHUBER and F. SCHÜTZ, Biochim. biophys. acta 2, 522 (1948).

negative results seem to increase the significance of the positive results obtained with brain tissue, although the yields from brain tissue were also very small.

Through a number of experiments it was shown that it could have been no other volatile substance than cyanic acid which was distilled from the brain tissue, yielding urea in the distillate. That it was indeed urea which was found in the distillate was ascertained by incubating one half of the distillate with crystalline urease, when a complete blank was obtained.

No other substance than cyanic acid is known which, distilled under the described conditions ( $\rho_H$  5 and at a temperature  $< 10^\circ\text{C}$ ), would, after condensation in NaOH at  $0^\circ\text{C}$ , yield urea in a mildly acid medium  $\rho_H$  6 at relatively low temperatures ( $40\text{--}60^\circ\text{C}$ ), and in short periods of time (1–3 h).

Also the following peculiar characteristics of the volatile substance, distilled from surviving brain tissue, are identical with those of cyanic acid:

(1) The volatile substance could not be distilled when the acidification of the tissue was omitted ( $\rho_H > 7$ ), nor after strong acidification ( $\rho_H 1$ ). At  $\rho_H 5.0\text{--}5.3$  regular yields were obtained. In the first case cyanic acid would not be set free from cyanate; in the second, it would be hydrolysed.

(2) The volatile substance was "lost", when the vapour was condensed in acid or water, even at  $0^\circ\text{C}$ .

(3) None of the volatile substance could be distilled from brain tissue which was previously incubated with an excess of ammonium ions. The latter, in excess, would rapidly convert into urea the greater part of cyanate present.

(4) When a pure aqueous solution of sodium cyanate was distilled, the distillate halved and one half incubated at  $\rho_H$  6 with an excess of  $\text{NH}_4^+$ -ions, the other half without  $\text{NH}_4^+$ -ions, the yields of urea in both halves were approximately 5:1. Very similar ratios were obtained in the corresponding halves of the distillates obtained from brain tissue suspensions.

Significant, though still smaller yields were obtained from brain tissue, frozen in liquid air soon after the death of the animal. Possible losses of cyanate through isomerization into urea at low temperatures are discussed by DIRNHUBER and SCHÜTZ<sup>1</sup>.

More cyanate was found in suspended brain tissue after 2–3 h incubation under physiological conditions than could be accounted for by non-specific isomerization from the amounts of urea present during the period of incubation.

Incubation of tissue with sodium cyanate increased the yields only when very large quantities of cyanate were added. Small amounts seemed to react rapidly with some constituent of the tissue, thus becoming unavailable for distillation. Similarly, the urea concentration

had to be increased to about 100 times the physiological concentration before the tissue suspension was incubated for 3 h, until the yields were significantly increased.

It cannot be stated whether the found amounts of cyanate can be derived from urea. This would certainly seem a probable explanation, especially, since HOLTHAM and SCHÜTZ<sup>1</sup> (see below) were able to show that the reaction urea  $\rightarrow$  ammonium cyanate does proceed in serum under physiological conditions. Obviously, experiments with isotopes are indicated.

It would seem premature to speculate on the amount of cyanate present in incubated brain tissue. Probably losses occurred during the adopted procedures. The experiments are believed to show that very small amounts of cyanate were present but, in view of the highly reactive nature of this substance, it seems more probable that cyanate is removed about as quickly as it is made. The question of the amount of cyanate actually present, and how much could be intercepted by distillation, seems of less interest than its actions and reactions.

#### *Actions of cyanate*

BIRCH and SCHÜTZ<sup>2</sup> found the lethal dose of pure sodium cyanate for 50% of a colony of rats (L. D. 50) as high as 310 mg/kg. A marked hypnotic effect was observed which could be recorded by means of suspended cages<sup>3</sup>, after a dose of 40–50 mg/kg was given just before the hours of their normal wakefulness after sunset. No narcosis, however, could be produced. Higher doses even showed an increase in excitability and reflexes, and convulsions.

Medium doses were also followed by a marked diuresis in rats and rabbits<sup>2,4</sup>.

To human beings the injection of cyanate in effective doses can only be given intravenously, since a 5% solution is hypertonic and its injection painful. Using an isotonic solution, the volume would become too large: 2–4 g in 5–7% solution were given intravenously to more than 50 human beings without any untoward effect. A short-lasting blindness or dimming of vision was regularly observed during the injection. No subject complained about it. Often a mild and transient drowsiness was observed which consisted of a slight alteration in speech and facial expression, of which the subject was usually unaware. Both effects lasted a few seconds only.<sup>5</sup> The diuretic effect in man is small and sometimes absent<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> S. B. HOLTHAM and F. SCHÜTZ, *Biochim. biophys. acta*, **3**, 65 (1949).

<sup>2</sup> K. M. BIRCH and F. SCHÜTZ, *Brit. J. Pharmacol.* **1**, 186 (1946).

<sup>3</sup> F. SCHÜTZ, *J. Physiol.* **105**, 20, P (1946).

<sup>4</sup> F. SCHÜTZ, *J. Physiol.* **105**, 17, P (1946).

<sup>5</sup> M. B. MILLINGTON and F. SCHÜTZ, in preparation.

<sup>6</sup> R. F. A. DEAN, Department of Experimental Medicine, Cambridge. Personal communication to the author (1947).

<sup>1</sup> P. DIRNHUBER and F. SCHÜTZ, *Biochim. biophys. acta*, **2**, 522 (1948).

The hypnotic action, so obvious in rats, is practically absent in man. In this respect cyanate resembles urethane which, as is well known, is a potent narcotic for some animals but not for man. Cyanate also shares another property with urethane, i.e. an antimitotic action (see below).

The injection of medium and large doses into rats and rabbits is followed by lachrymation, salivation, an extreme narrowing of the pupil, diarrhoea, diuresis and drowsiness. The dimming of vision, observed in man, may be due to the extreme miosis<sup>1</sup>. Some effects of cyanate are reminiscent of those of cholinergic drugs, but since the doses needed to produce these effects are rather large, it seems uncertain whether these actions have physiological significance.

Only very large doses of cyanate had any action on the heart and circulation. Respiration is stimulated in the decerebrated cat and the blood pressure is slightly raised after  $\frac{3}{4}$ – $\frac{4}{5}$  of the lethal dose. The blood pressure of rabbits (urethane) fell slightly after a similar dose. Cyanate depressed the isolated mammalian heart slightly and stimulated the isolated guinea-pig uterus a little more than the isolated gut of the same animal. After a lethal dose the respiration stops before the heart. Many of these effects seem to be non-specific and due to osmotic or  $p_H$  changes.

A small, transient rise of the blood sugar and a small, transient fall of body temperature was observed after single large doses in rabbits. After daily injections of small doses, given for 8–21 days, the blood sugar and body temperature were both low, but within normal limits<sup>2</sup>. A marked antipyretic effect of cyanate was observed in rats and rabbits after production of fever, following injections of milk and yeast. No analgesic action could be ascertained in rats<sup>3</sup>.

On the ground of a number of experiments it was concluded that the observed actions were due to the CNO-group, and not to any substance into which cyanate may conceivably be transformed in the body (urea, ammonia or thiocyanate). Reduction, in the body, to cyanide was excluded<sup>2</sup>.

#### *Antimitotic action*

When sodium cyanate was given to growing rats and cats in daily doses of 40–70 mg/kg the most obvious effect was a complete standstill of growth (see Fig. 3). The cat whose growth was stopped through cyanate was otherwise apparently not greatly affected. It ate less than the control, and did not move about much. No diabetes developed. The blood picture was within

the normal range, only the erythrocyte-count was sometimes slightly raised; this was probably due to the rather marked dehydration which followed the cyanate diuresis<sup>1</sup>. Macroscopically, the complete absence of fat and a slight congestion of the kidneys were noted. Histological examination of the organs is in progress.

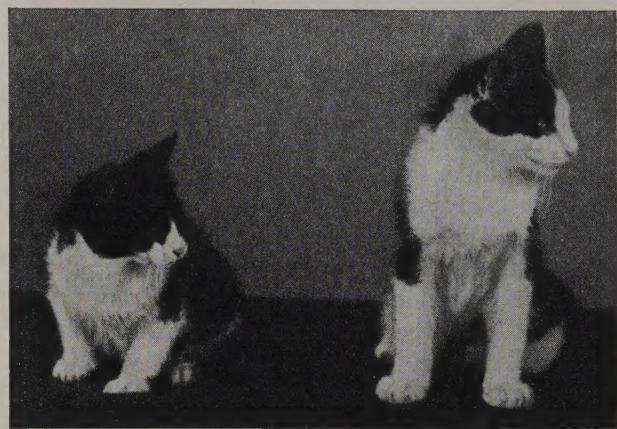


Fig. 3. – *Two cats of the same litter*. The smaller one received daily intramuscular injections of sodium cyanate (50–70 mg/kg) over a period of 52 days. The larger cat received simultaneously a similar volume of 0·9% NaCl over the same period. Growth was practically arrested in the former (MILLINGTON and SCHÜTZ<sup>2</sup>).

When the hypnotic and growth-delaying actions of cyanate were found, the author suggested to Professor A. HADDOCK, Director of the Chester Beatty Cancer Research Institute, London, that cyanate may have an antimitotic action. P. DUSTIN, in a paper from the above mentioned Institute<sup>3</sup>, reported that cyanate had indeed a very pronounced antimitotic activity.

Cyanate seems the first natural constituent of the body, capable of poisoning mitosis. It is of very low toxicity, did not greatly diminish the number of leucocytes, but had a marked antimitotic action on intestinal cells<sup>2</sup>.

In case a mechanism exists, capable of regulating mitoses, partly by means of a "physiological antimitotic substance", cyanate would probably be connected with this mechanism. Besides its antimitotic action, it combines two further properties which both have been discussed in connection with cell division: (1) It reacts with SH-groups, (2) it is capable to a certain degree of counteracting denaturation (see below). RAPKINE<sup>4</sup> was the first to draw attention to the now widely discussed connection of the unmasking of SH-groups and denaturation on the one hand and mitosis on the other.

<sup>1</sup> K. M. BIRCH and F. SCHÜTZ, Brit. J. Pharmacol. 1, 186 (1946).—M. B. MILLINGTON and F. SCHÜTZ, in preparation.

<sup>2</sup> M. B. MILLINGTON and F. SCHÜTZ, in preparation.

<sup>3</sup> P. DUSTIN, Nature, Lond. 159, 794 (1947).

<sup>4</sup> L. RAPKINE, Ann. Physiol. Physicochim. biol. 7, 381 (1931); J. Chim. phys. 33, 493 (1936); 34, 416 (1937).

<sup>1</sup> I am greatly indebted to Professor I. MANN, professor of ophthalmology in the University of Oxford, for having confirmed this fact, and for invaluable advice with regard to the effects of cyanate on vision.

<sup>2</sup> K. M. BIRCH and F. SCHÜTZ, Brit. J. Pharmacol. 1, 186 (1946).—M. B. MILLINGTON and F. SCHÜTZ, in preparation.

<sup>3</sup> M. MUSTAFA and F. SCHÜTZ, in preparation.

*Antimitotic action and ionizing radiations.* A. P. DUSTIN<sup>1</sup> pointed out the remarkable similarity of the action of mitotic poisons with those of ionizing radiations (*radiomimetic* substances). Since then the idea has been discussed that radiations may cause the formation of an antimitotic substance (P. DUSTIN<sup>2</sup>). Whether radiations are capable of catalysing the isomerization urea cyanate is now being investigated.

#### *Intoxication of uræmia and cyanate*

It is well known that the symptoms of uræmia cannot be produced by raising in a normal animal the level of urea. The drowsiness produced by cyanate is strikingly similar to that existing in uræmia; since also other effects of cyanate were reminiscent of symptoms of uræmia (diarrhoea, miosis, convulsions, etc.), the possibility must be pointed out that cyanate plays a role in this condition.

The fact that the symptoms of uræmia cannot be produced through injections of urea, would not contradict the formation of cyanate in the body from urea, since the isomeric change, urea → cyanate, is a very slow process. Only after many days was equilibrium reached at 38°C in pure aqueous solutions of urea<sup>3</sup>. When the concentration of urea is raised in a normal organism to the level existing in uræmia, the excess amounts are excreted before a substantial quantity of cyanate could be formed.

*Cyanase.* Obviously, not only an increased production of cyanate, whether derived from urea or not, may lead to an accumulation of this substance, but also its impaired destruction or elimination. The recently described enzyme, cyanase, present in liver, kidney, and erythrocytes, which catalyses the hydrolysis of cyanate<sup>4</sup>, seems of interest in this connection.

#### *Mitotic poisons in uræmia*

ZYLBERSZAC<sup>5</sup> found that bilateral nephrectomy was followed by an arrest of mitoses. This fact, as was also pointed out by P. DUSTIN<sup>6</sup> is relevant in connection with our supposition that cyanate may be responsible for some of the symptoms in uræmia. In two mice, which survived the operation for 25 and 29 h, P. DUSTIN<sup>6</sup> found the intestinal mitoses not affected. He concluded that this result did not suggest that cyanate accumulated "as a consequence of acute renal failure". Since however, the transformation urea → cyanate is a very slow process, probably more than *acute* renal failure is needed to promote sufficient amounts of cyanate to be formed. It would have been indeed

surprising if, during 25–29 h following nephrectomy, a substantial amount of cyanate were formed. Further work is needed to ascertain which role cyanate plays in uræmia, and if indeed bilateral nephrectomy produces the same uræmic state, as when diseased kidneys are present.

Many cases exist with high blood urea but without marked uræmic symptoms; other cases with low blood urea may display marked symptoms. This suggests that, if some of the symptoms are due to cyanate, an accumulation of the latter substance may also be due to other factors beside the rise of urea in blood and tissues.

#### *The reaction of cyanate with proteins.*

##### *The stabilizing effect of cyanate against denaturation*

Cyanate lost its hypnotic and diuretic activity in rats, when previously incubated with serum or serum proteins. This loss could not be ascribed to catalysed hydrolysis of cyanate into NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>. No gas was evolved or taken up, during incubation of serum with sodium cyanate. Moreover, serum had no cyanase activity<sup>1</sup>. A direct reaction with serum proteins was assumed ("bound cyanate").

Other indications for such a reaction were as follows. Addition of cyanate very markedly raised the temperature and time of heating needed for the heat coagulation of serum; it protected proteins, to a certain degree, against the action of various precipitating

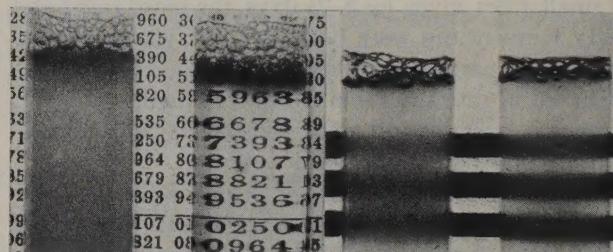


Fig. 4. – Serum (diluted 1:1 with 0.9% NaCl), containing a final concentration of 0.14% mercuric chloride in tubes 1 and 2, and a final concentration of 23% alcohol in tubes 3 and 4. These additions caused much less precipitation of proteins when sodium cyanate was present in a final concentration of 0.025–0.072 M (tubes 2 and 4), than in the control tubes (1 and 3), to which a molecular equivalent of NaCl was added instead of NaCNO. Cyanate was similarly found to stabilize protein solutions against a number of other agents, like acids, heat, urea, etc. (HOLTHAM and SCHÜTZ<sup>2</sup>).

agents. If added in sufficient quantity cyanate kept many proteins in solution which otherwise precipitated on heating or on addition of salts of heavy metals, etc.<sup>2</sup> (see Fig. 4). Cyanate also increased the ultrafiltration rate of diluted buffered solutions of proteins.

Cyanate was also found to react with a number of haemoglobin derivatives, causing dispersion and

<sup>1</sup> A. P. DUSTIN, C.R. Soc. Biol. 93, 465 (1925); Arch. Anat. micr. 25, 37 (1929); Le Sang 12, 677 (1937); Arch. exp. Zellforsch. 22, 395 (1939).

<sup>2</sup> A. P. DUSTIN, Nature, Lond. 159, 794 (1947).

<sup>3</sup> P. DIRNHUBER and F. SCHÜTZ, Biochem. J. 42, 628 (1948).

<sup>4</sup> S. B. HOLTHAM and F. SCHÜTZ, Exper. 4, 398 (1948).

<sup>5</sup> S. ZYLBERSZAC, C.R. Soc. Biol. 115, 411 (1934).

<sup>6</sup> A. P. DUSTIN, Nature, Lond. 159, 794 (1947).

<sup>1</sup> M. B. MILLINGTON and F. SCHÜTZ, in the press (1949).

<sup>2</sup> S. B. HOLTHAM and F. SCHÜTZ, Biochim. biophys. acta 3, 65, (1949).

solution of these pigments, as well as reinforcement and shift of absorption bands. When a dialysed solution of methæmoglobin is incubated at 38° the pigment soon aggregates and precipitates. Cyanate-methæmoglobin, however, remained completely dispersed and in solution<sup>1</sup>.

The question arose whether the action of cyanate against precipitation or coagulation, following denaturation could be ascribed to one or more of the following reasons: (1) to a faculty of cyanate to redissolve denatured protein, (2) to prevent the denatured protein from being precipitated, or (3) whether denaturation itself was counteracted by cyanate. While it was found that cyanate promoted the slow solution of heat denatured protein in water<sup>2</sup>, the following experiments suggested that cyanate directly interferred with the process of denaturation (alcohol, etc.). From the aspect of the precipitate, e.g. after addition of ethanol, in just sufficient concentration to cause the formation of a precipitate, it also appeared that cyanate counteracted the dehydration of the protein. The supernatant contained about 5–10 times the amount of dissolved protein, when cyanate was present, than in the sample without cyanate which, however, contained the same amount of ethanol<sup>2</sup>.

When serum albumin was incubated at 4°C for 18 h in the presence of 6 M urea, complete denaturation took place, and no protein-crystals could be obtained. When, however, 1–2 h before the addition of urea, cyanate was added (final concentration 0.1 M), protein crystals were obtained.

This shows that cyanate is in fact capable of counteracting denaturation itself, not only precipitation. The crystal habit of the proteins which resisted various denaturing agents, or procedures (alcohol, urea, heat, surface denaturation, etc.) is now under investigation, as well as the stabilizing action of cyanate on certain enzymes.

#### *Isomerization urea → cyanate in serum*

The effect of cyanate on heat coagulation was used to investigate whether the reaction: urea → NH<sub>4</sub>CNO does take place in serum under physiological conditions.

Since the isomerization is known to proceed more rapidly with increasing temperature, and to be practically at a standstill at 4°C, a small amount of urea was added to the serum (0.08 M in excess of that naturally present), and one half of the sample was cooled to 4°C, the other brought to 38°C. After 40 h incubation at these temperatures, both halves were brought to room temperature, and then immersed into a water bath at 70.8°C. When, in a similar experiment

no urea was added in addition to that naturally present, no difference was observed in the behaviour towards heat of the two samples, previously incubated at 4 and 38°C respectively.

When urea was added as described above, a very marked difference was regularly observed. E. g., the sample, previously kept at 4°C became very opalescent after 9 min. and was completely coagulated after 15 min. The other half, previously kept at 38°C, became slightly opalescent after 15 min. and coagulated after 22 min. Even then the clot was less firm and more transparent than that of the half kept at 4°C. *The 38°C-sample behaved exactly as if cyanate had been added before heating.*

Urea, in the low concentrations used in these experiments, did not directly influence the heat coagulation of serum. If incubated at 38°C with serum for 40 h, it markedly delayed heat coagulation.

Thus, neither the addition of urea alone, nor the incubation at 38°C, altered the stability of serum proteins towards heat. A small excess of urea and incubation, however, produced this change. The most probable explanation for this effect is that cyanate was isomerized from urea, on prolonged incubation in serum, with all the consequent characteristics of enhanced stability towards heat<sup>1</sup>.

These experiments strongly suggest that the reaction "urea → ammonium cyanate" does proceed in serum under physiological conditions. Some proteins, in catching cyanate, may alter the urea-cyanate equilibrium, in favour of cyanate.

Nothing can be said yet about the precise nature of the reaction of cyanate with proteins. Cyanate was found to react readily with amino- and SH-groups of a number of amino acids, between  $p_H$  5 and 8<sup>2</sup>. Probably a reaction takes place similarly to the known reaction of isocyanate with the amino groups of proteins, thus:



#### *Antigen-antibody reactions*

Since antigen-antibody reactions are highly specific, the reaction of cyanate with proteins was thought to make possible an interference with these reactions *in vivo*.

Cyanate protected guinea-pigs, to a certain extent, against anaphylactic shock, but the protection was not absolute. When the shock dose was given soon after the cyanate injection, the latter was not, or nearly not, effective. Several cyanate injections and an interval of

<sup>1</sup> S. B. HOLTHAM and F. SCHÜTZ, Biochim. biophys. acta, 3, 65 (1949).

<sup>2</sup> S. B. HOLTHAM and F. SCHÜTZ, Biochim. biophys. acta in the press (1949).

about 2.5–5 h between the last cyanate and the shock dose, reduced the number of deaths and symptoms significantly. The anaphylactic reaction *in vitro* (DALE Experiment), however, was not altered, neither was the effect of histamine; but the precipitin reaction was suppressed by traces of cyanate<sup>1</sup>. Similarly the typhoid-O-agglutinin reaction was suppressed by cyanate<sup>2</sup>.

Further analysis, with various antigens, and varying the doses and times of cyanate injections, may show whether the effect *in vivo* was due to the weak sedative action of cyanate in guinea-pigs, since narcosis is known to prevent anaphylactic shock; or whether the assumed reaction of cyanate with some of the proteins involved, plays a role. Its "point of attack" would obviously differ from that of antihistamine drugs.

#### *Actions on enzymes*

Cyanate had a slight depressing effect on the respiration of brain slices, but still less on liver and kidney slices. It combined with cytochrome a<sub>3</sub>. Urease was not inhibited, except in very high concentrations. Serum cholinesterase was not inhibited; it was even made more stable. This investigation is being continued.

#### *Actions against various poisons in vivo*

Spectroscopically, it was found that cyanate had a greater affinity for the iron of methæmoglobin, than fluoride<sup>3</sup>. If given before the fluoride, cyanate reduced the mortality of rats poisoned with fluoride. If given 1 h after the fluoride, the mortality was not significantly reduced<sup>4</sup>. Subsequently it was found that cyanate prevented the development of a number of symptoms in chronic heavy metal poisonings<sup>5</sup>.

Further work is needed to analyse the mechanism of these effects. These may be due to one, or more, of the following reasons: (1) A complex-formation of cyanate with the heavy metal. (2) The stabilizing effect of cyanate on proteins, as observed with agents (heat, alcohol, urea, surface-denaturation, etc., see Fig. 4) of which a direct reaction with cyanate could be excluded. (3) The diuretic effect of cyanate which may have aided elimination of the toxic substance.

#### *Thiocyanate*

Some effects of cyanate could be reproduced by thiocyanate, although cyanate was always more potent. P. DUSTIN<sup>6</sup> found that also thiocyanate had a

certain antimitotic action, though, also in this respect CNS' was less potent than CNO<sup>1</sup>.

#### *Discussion*

##### *Is cyanate a normal constituent of native proteins?*

Many of the described actions of cyanate on proteins and tetrapyrrolic compounds show striking similarity with effects of caffeine. D. KEILIN<sup>2</sup> discovered that caffeine reacted with haem, and J. KEILIN<sup>3</sup> studied the reaction of caffeine with proteins and haemoglobin derivatives. This author summarized the following effects of caffeine under the heading of "caffeine effect": Dispersion and solution of a number of haemoglobin derivatives, reinforcement and shift of absorption bands, prevention of spontaneous aggregation and precipitation. All these effects on methæmoglobin can be produced also by cyanate.

There are other striking similarities between the effects of cyanate and caffeine. Both stabilize proteins against heat; they increase the ultrafiltration rate of buffered, diluted protein solutions, and both are diuretic and antimitotic agents<sup>4</sup>.

Also native proteins are known to have a pronounced dispersing effect on tetrapyrrolic compounds, causing reinforcement and shift of absorption bands, and inhibition of aggregation and precipitation<sup>5</sup>. J. KEILIN found that globin and serum proteins reacted with porphyrins in a similar manner as caffeine.

One possible explanation for this fact would be that native proteins may be normally in a combination with cyanate, or contain cyanate as an adsorbed admixture; the removal of cyanate, in the course of purification of proteins, may be connected with the changes in the physico-chemical behaviour, stability, etc., of protein solutions with progressing purification.

J. KEILIN investigated whether any of a considerable number of the amino acid contents of proteins was capable of causing the "caffeine effect". But none of those tested was found to produce the effect. One of the alternative explanations put forward by J. KEILIN was that "the proteins may contain an additional, not yet isolated constituent". It is possible that cyanate is this constituent.

There remain other possible explanations, e.g. similar to J. KEILIN's explanation in the case of the caffeine effect of proteins, that amino acids in their

<sup>1</sup> Since reports on the use of thiocyanate in hypertension are persistently appearing<sup>4</sup>, it is regretted that it was not yet possible to arrange adequate clinical trials for cyanate. The antimitotic action, low toxicity, its stabilizing effect on proteins, its reactions with heavy metals, etc., and the fact that cyanate (as ammonium salt) is the isomer of urea, should suggest clinical trials in a variety of relevant conditions.

<sup>2</sup> D. KEILIN, *Ergebn. Enzymforsch.* 2, 239 (1933).

<sup>3</sup> J. KEILIN, *Biochem. J.* 37, 281 (1943); *Nature, Lond.* 154, 120 (1944).

<sup>4</sup> R. E. FORSTER, *Amer. J. Med. Sci.* 206, 668 (1943). — K. S. ALSTAD, *Brit. Med. J.* (7. Feb. 1948), p. 250.

<sup>5</sup> R. HILL and H. F. HOLDEN, *Biochem. J.* 20, 1326 (1926). — F. HAUROWITZ and H. WAELSCH, *Hoppe-Seyl. Z.* 182, 82 (1929).

<sup>1</sup> M. MUSTAFA and F. SCHÜTZ, in preparation.

<sup>2</sup> K. A. BISSETT and F. SCHÜTZ, in preparation.

<sup>3</sup> R. BADER, P. DIRNHUBER, and F. SCHÜTZ, *Biochim. biophys. acta* in press (1949).

<sup>4</sup> M. B. MILLINGTON and F. SCHÜTZ, in preparation.

<sup>5</sup> M. MUSTAFA and F. SCHÜTZ, in preparation.

<sup>6</sup> P. DUSTIN, *Nature, Lond.* 159, 794 (1947).

natural configuration as polypeptides, may have properties similar to cyanate, without the latter group being actually incorporated in the molecule.

### *Physiological significance*

If a substance, not foreign to the body, is found to have certain pharmacological actions, it would appear that those of its effects have physiological significance which can be produced by the smallest doses. In the case of cyanate, its reaction with proteins and amino acids would thus seem to have physiological significance, since it is obvious with very small amounts of cyanate.

In this connection the question becomes of interest whether the reactions of cyanate with proteins, etc., are reversible. So far, only the combination of methæmoglobin and cyanate was found to be reversible by dialysis against water at 4°C<sup>1</sup>.

Relatively large doses are needed to produce the other pharmacological effects. 30–50 mg/kg are the minimum effective doses, producing the antimitotic, diuretic, and the weak hypnotic effect. Also the effect on O<sub>2</sub>-uptake of tissue slices is achieved in relatively high concentrations only; the ratio of the molecular concentrations of cyanide and cyanate respectively which cause a similar depression of O<sub>2</sub>-uptake, is of the order of 1:40.

If the above-mentioned argument of the smallest effective doses is applied, it would seem unlikely that the last mentioned effects should have physiological significance. It should, however, be considered that injected cyanate is probably reacting rapidly with a variety of substances in the body, and that, therefore, a small part only of the injected amount may reach the effector cells (kidney, for diuresis; intestinal cells, for antimitotic action, etc.). Moreover, injected cyanate is, at first, always outside cells; it may often not reach or penetrate into cells. Cyanate formed *within* cells, perhaps from urea, may have a far greater effect. It seems, therefore, that certain actions of cyanate should not be dismissed as being without physiological significance, because they can be produced with relatively large amounts only.

Since cyanate is a very reactive substance, it is probable that some of its effects are due to reactions with different constituents of the body. There are indications, however, that the reactions with proteins, with its various consequences, may be the underlying mechanism for a number of its pharmacological effects. It was mentioned above that, through RAPKINE's work<sup>2</sup>, SH-groups and denaturation of proteins were linked with mitosis. The stabilizing effect of cyanate on proteins, and its reaction with SH-groups, may well be connected with its antimitotic effect.

<sup>1</sup> R. BADER, P. DIRNHUBER, and F. SCHÜTZ, Biochim. biophys. acta, in the press (1949).

<sup>2</sup> L. RAPKINE, Ann. Physiol. Physicochim. biol. 7, 381 (1931); J. Chim. phys. 33, 493 (1936); 34, 416 (1937).

Similarly, another consequence of the reaction of cyanate with proteins may be connected with its diuretic effect: Cyanate increases the ultrafiltration rate of certain protein solutions, and altered the dehydration (denaturation) of proteins through alcohol.

The protein effect and that on mitosis seem to go parallel also in the case of thiocyanate. Both are less pronounced than those produced by cyanate.

Via the reaction with proteins and amino acids, cyanate seems capable of influencing fundamental functions of the organism. It probably plays a role in stabilizing proteins *in vivo*, and in the physiological regulation of mitosis; it may be a factor in the regulation of the water balance, and be a weak physiological depressor of cell respiration.

It seems of interest that it readily reacts with certain proteins *in vivo*, and yet is of very low toxicity. Finally, two facts should be considered in connection with all actions of cyanate: (1) That it is the simplest organic compound, capable of producing most of the above-mentioned effects. Some of its actions may perhaps be due to the CNO-group acting as a "competing analogue" of another naturally occurring group. (2) That the formation of cyanate, under physiological conditions from the ubiquitous urea in the warm blooded mammalian organism is highly probable.

### *Zusammenfassung*

Mittels neu ausgearbeiteter spektroskopischer und manometrischer Methoden wurde gezeigt, daß sich noch bei 38° in wässriger Lösung ein kleiner Prozentsatz Harnstoff in Ammoniumcyanat isomer umsetzt. Dies berechtigt zur Annahme, daß im Säugetierorganismus eine umgekehrte Wöhler-Reaktion stattfinden könnte. Nach Inkubation von Gehirnbrei unter physiologischen Bedingungen konnten kleine Mengen von Cyanat nachgewiesen werden. Da Cyanat eine sehr reaktive Substanz ist, sind wahrscheinlich normalerweise nur Spuren vorhanden.

In einigen Tierarten ruft Cyanat mehrstündigen Schlaf und Diurese hervor. Ähnlich dem Urethan hat es jedoch keine narkotische Wirkung beim Menschen. Seine antimitotische Wirksamkeit stellt eine weitere Ähnlichkeit mit Urethan dar. Die Möglichkeit, daß manche Symptome der Urämie durch Cyanat hervorgerufen werden, wird erwogen.

Cyanat reagiert mit Serumproteinen und mit Hämoglobinderivaten. Es schützt Pigmente und Proteine gegen eine Anzahl präzipitierender und denaturierender Lösungen oder Verfahren, z.B. gegen Hitze, Säuren, Schwermetallsalze, Harnstoff, Oberflächen-Denaturierung usw. Nach Absättigung der Aminogruppen reagiert Cyanat auch mit den SH-Gruppen der SH-Aminosäuren. Die Möglichkeit wird besprochen, daß Cyanat ein normaler Bestandteil nativer Proteine sei. Cyanat ist imstande, wahrscheinlich durch seine schnelle Reaktion mit Eiweiß, anaphylaktische Reaktionen *in vivo* zu beeinflussen.

Dem Cyanat kommt vermutlich physiologische Bedeutung zu, insbesondere da einige seiner Reaktionen umkehrbar sind, z.B. mit Methämoglobin. Cyanat ist höchstwahrscheinlich ein normaler Bestandteil des Körpers und zugleich die einfachste organische Verbindung mit den beschriebenen Wirkungen.

# Die Polarisation des Himmelslichtes als orientierender Faktor bei den Tänzen der Bienen<sup>1</sup>

Von K. v. FRISCH, Graz

*Redaktionelle Vorbemerkung: Der nachfolgende Beitrag ist ausnahmsweise kein Übersichtsreferat im üblichen Sinn, sondern eine ausführliche Originalmitteilung. Wir freuen uns indessen, sie als eine Fortsetzung der früher (Exper. 2, 397, 1946) an dieser Stelle erschienenen Arbeit Die Sprache der Bienen und ihre Nutzanwendung in der Landwirtschaft zu veröffentlichen. Die Frage einer spezifischen Wirkung polarisierten Lichts auf Organismen ist von allgemeinem und größtem Interesse.*

Bienen, die eine lohnende Futterquelle ausbeuten, alarmieren ihre Stockgenossen durch Tänze auf den Waben. Der Tanz bedeutet eine Aufforderung an die Kameraden, auszufliegen und sich an der Sammeltätigkeit zu beteiligen. Zugleich vermittelt er ihnen die Kenntnis der Blumensorte, nach der sie suchen sollen, und zwar durch den spezifischen Duft der beflogenen Blüten, der dem Körper der Tänzerin und dem eingeträgten Nektar anhaftet. Liegt das Ziel in der nächsten Umgebung des Heimatstocks, so wird es durch *Rundtänze* bekanntgegeben. Die verständigten Bienen suchen daraufhin die Nachbarschaft nach allen Seiten ab. Liegt die Futterstelle 100 m oder weiter entfernt, so finden *Schwänzeltänze* statt (Abb. 1). Ihr Tempo gibt

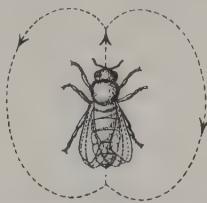


Abb. 1. Der *Schwänzeltanz*. Richtungsweisend ist der geradlinige Schwänzellauf zwischen den abwechselnden Runden nach links und nach rechts.

die Entfernung des Ziels vom Stock an, und der geradlinige Schwänzellauf die Richtung, in der es zu finden ist<sup>2</sup>. Nur von dieser *Richtungsweisung* soll im folgenden die Rede sein.

Die tanzende Biene benutzt zur Übermittlung der Richtung die Sonne als Bezugspunkt. Die Bienen auf der Wabe erfahren, welchen Winkel zum derzeitigen Sonnenstand sie einhalten müssen, um bei ihrem Flug ans Ziel zu kommen. Der Tanz spielt sich aber unter

normalen Umständen im geschlossenen Stock ab, die Sonne ist nicht zu sehen. Die Wabe hängt lotrecht. Da bedient sich die Tänzerin eines sehr wunderbaren Umweges bei der Mitteilung, die sie zu machen hat: sie transponiert den Winkel zur Richtung des Sonnenstandes auf die Richtung der Schwerkraft. Nach welchem Schlüssel dies geschieht, ist aus Abb. 2 ersichtlich, die hier zum besseren Verständnis nochmals wiedergegeben sei<sup>1</sup>.

Kippt man den Beobachtungsstock um, so daß die Wabenflächen horizontal liegen, so lassen sich die Bienen dadurch nicht aus der Fassung bringen. Es wird weiter getanzt. Aber auf der horizontalen Fläche weist der geradlinige Schwänzellauf unmittelbar die Richtung zum Futterplatz. Die Erklärung dieses Verhaltens würde keine Schwierigkeit bieten, wenn die Sonne für die tanzende Biene sichtbar wäre. Sie müßte dann nur beim Schwänzellauf denselben Winkel zur Sonne einhalten wie beim vorangegangenen Flug zum Futterplatz, um dessen Lage zutreffend anzugeben (Abb. 3). Da aber bei meinen Beobachtungen die Wabe beschattet war, liegt ein Problem vor; und dieses bildet den Gegenstand unseres Aufsatzes.

Es läßt sich auf mehrfache Weise zeigen, daß für die Orientierung der Tänze auf horizontaler Fläche das *Licht* von ausschlaggebender Bedeutung ist.

1. Einige gezeichnete Bienen wurden etwa 200 m westlich vom Stock gefüttert. Vom horizontal liegenden Beobachtungsstock war der hölzerne Schutzdeckel entfernt, so daß die Wabenfläche mit unseren Tänzerinnen durch das Glasfenster belichtet war. Zahlreiche Neulinge schwärmt aus und suchten in westlicher Richtung. An Beobachtungsplätzen, die wir nach anderen Himmelsrichtungen angelegt hatten, kamen fast keine Bienen. War aber bei einem solchen Versuch der Holzdeckel geschlossen, so daß die Wabe in Dunkelheit lag, so suchten die Neulinge nach allen Seiten. Daraus kann man schließen, daß im Dunkeln die horizontalen Tänze ungerichtet sind.

2. Man kann sich davon unmittelbar überzeugen, wenn man um den Stock eine Art Kartenhaus baut, ein Zelt aus lichtundurchlässigen Platten<sup>2</sup>, und nun in

<sup>1</sup> Vorgetragen am 11. September 1948 in der Zürcher Zoologischen Gesellschaft.

<sup>2</sup> K. v. FRISCH, Exper. 2, 397 (1946); Österr. Zool. Z. 1, 1 (1946); Die Naturwissenschaften 35. Jg., H. 1 und 2 (1948); *Aus dem Leben der Bienen* (4. Aufl., Springer-Verlag, Wien 1948).

<sup>1</sup> K. v. FRISCH, Exper. 2, 397 (1946).

<sup>2</sup> Ich benützte «Dämmplatten» aus gepressten Holzfasern, wie sie bautechnisch zur Wärmeisolierung verwendet werden.

dieser improvisierten Dunkelkammer bei schwachem, diffusem Licht oder beim Schein einer roten Dunkelkammerlampe beobachtet. Die Bienen sind für rotes Licht unempfindlich. Sie tanzen auch unter diesen Umständen, aber die Richtung des Schwänzellaufes wechselt fortwährend in regelloser Weise und läßt keine Beziehung zu der Richtung erkennen, in welcher der Futterplatz liegt. Die Tänze sind *desorientiert*. Dagegen ist die Richtungsweisung im Dunkeln *nicht gestört*, wenn die Wabenfläche – wie es der normalen Lage entspricht – *vertikal* steht. Für die Ausrichtung der Tänze ist ja dann die Schwerkraft maßgebend.

Unter natürlichen Bedingungen fehlt im Inneren des Stockes für horizontale Tänze die Voraussetzung: ein horizontaler Tanzboden. Dagegen beobachtet man nicht selten tanzende Bienen auf den horizontalen Anflugbrettchen vor dem Flugloch, also unter freiem Himmel. Es steht somit in Einklang mit den gegebenen Bedingungen und ist kein Schaden für die Verständigung im Bienenvolk, daß Tänze auf horizontaler Fläche nur im Tageslicht ihre Aufgabe richtig erfüllen können.

3. Wenn man im Dunkelzelt die desorientierten Tänzerinnen aus der Richtung, in der zur Zeit die Sonne steht, mit einer künstlichen Lichtquelle beleuchtet (Abb. 4 a), so kommt sofort Ordnung in ihr Benehmen und ihr Schwänzellauf weist dorthin, wo sich der Futterplatz wirklich befindet. Durch Änderung der Lampenstellung kann man sie aber nach jeder beliebigen Richtung tanzen lassen. Sie halten bei ihrem Schwänzellauf stets *zur Lichtquelle* denselben Winkel ein, den sie draußen bei ihrem Flug an den Futterplatz *zur Sonne* einzuhalten haben (Abb. 4 b).

Nach diesen Beobachtungen möchte man annehmen, daß sich die Biene beim horizontalen Tanz nach dem Stand der Sonne orientiert, obwohl sie sie nicht unmittelbar wahrnehmen kann. Es lag die Vermutung nahe, daß dies so sein könnte, weil auch unter dem

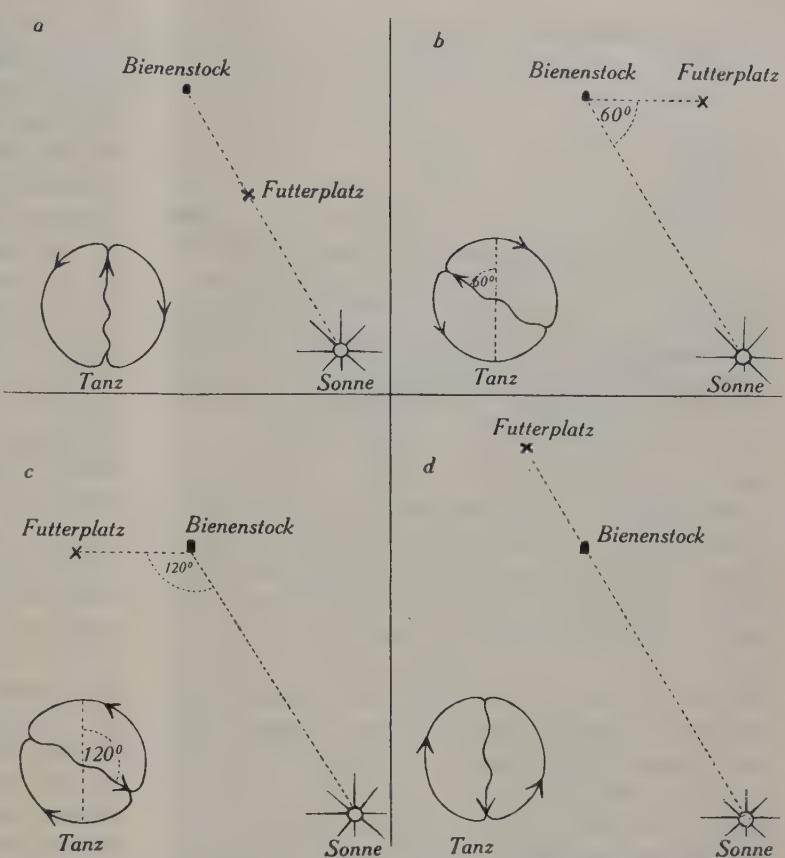


Abb. 2. Vier Beispiele für die *Richtungsweisung*. Die Sonne steht südöstlich vom Stock. Die Skizze links unten in jeder Abbildung zeigt schematisch den Tanz für die betreffende Lage des Futterplatzes: Schwänzellauf *nach oben* = Futterplatz in der Richtung *zur Sonne*; Schwänzellauf  $60^\circ$  *nach links von der Richtung nach oben = Futterplatz  $60^\circ$  *links von der Richtung zur Sonne* usw.*

schattenspendenden Dach des Beobachtungsstandes die größte Helligkeit von der Sonnenseite her auf die Wabe fällt. Um die Richtigkeit der Vermutung zu prüfen, stellte ich das Dunkelzelt auf und entfernte dessen nördliche Wand. Die Sonne stand im Süden. Die größte Helligkeit fiel nun zweifellos aus nördlicher Richtung auf die Wabe. Man sollte erwarten, daß die Bienen die Richtung nun verkehrt weisen würden, so

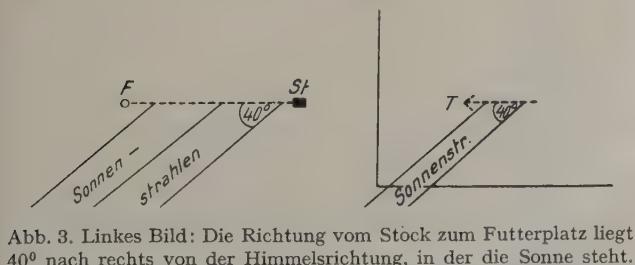
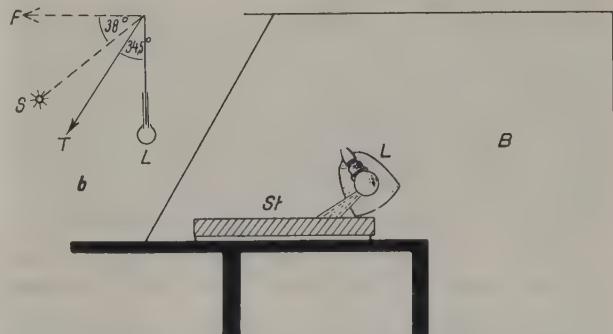


Abb. 3. Linkes Bild: Die Richtung vom Stock zum Futterplatz liegt  $40^\circ$  nach rechts von der Himmelsrichtung, in der die Sonne steht. Rechtes Bild: Wenn die Biene beim Tanz auf horizontaler Fläche im geradlinigen Schwänzellauf denselben Winkel zur Sonne einhält wie beim Flug zum Futterplatz, weist sie direkt nach dem Futterplatz.

Abb. 4. a) Der horizontal gelegte Beobachtungsstock (St) im lichtdichten Zelt (Querschnitt). L Lampe, B Raum für den Beobachter. b) Beispiel für ein Versuchsergebnis. S Sonne, F Richtung zum Futterplatz, L Lampenstellung im Versuch, T Tanzrichtung der Bienen (Durchschnitt aus 10 beobachteten Tänzen).  
(Für weitere Protokollbelege vgl. Seite 144, Note 1.)

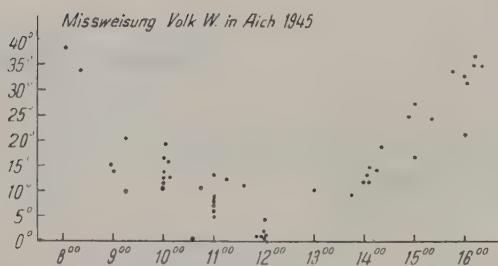


Abb. 5. Die «Mißweisung» bei einem Beobachtungsvolk in 50 Versuchen, 24. 8. bis 23. 9. 1945. Das Flugloch war nach Osten gerichtet. Auf der Abszisse: die Zeit der Beobachtung. Auf der Ordinate: die Differenz (in Winkelgraden) zwischen der von den Bienen angezeigten Richtung (nach dem Schlüssel Abb. 2) und der wahren Richtung zum Futterplatz (aus v. FRISCH, 1948).

wie sie im Lampenversuch verkehrt tanzen, wenn draußen die Sonne im Süden steht, aber im geschlossenen Zelt die Lampe aus Norden scheint. Statt dessen tanzten sie *richtig*. Dasselbe war der Fall, wenn statt der Nordwand eine andere Seitenwand des Zeltes entfernt wurde. Es kam also nicht darauf an, von welcher Seite das meiste Licht einfiel. Nur im geschlossenen Zelt orientierten sie sich nach dem Lichteinfall. Sobald sie nach irgendeiner Seite freien Ausblick nach dem Himmel hatten, zeigten sie die wahre Richtung nach dem Futterplatz an; sie schienen den Stand der Sonne zu erkennen und sich danach zu orientieren. Es genügte noch, wenn für sie in dem allseits geschlossenen Zelt durch ein schräg eingesetztes Rohr durch die Nordwand ein kreisrundes Stück blauen Himmels mit einem Durchmesser von etwa 10 Winkelgraden sichtbar war. Wurde vor dem Ofenrohr ein Spiegel angebracht, so daß von der Wabe aus statt eines nördlichen Himmelsteiles das Spiegelbild eines südlichen Himmelsausschnittes zu sehen war, so tanzten die Bienen verkehrt und wiesen nach Osten statt nach Westen, wo sich ihr Futterplatz befand. Ich habe daraus geschlossen, «daß die Bienen an dem Ausschnitt blauen Himmels eine nach der Sonne ausgerichtete Erscheinung wahrnehmen, nach der sie sich zum Sonnenstand orientieren können»<sup>1</sup>.

Diese Behauptung klingt unwahrscheinlich. Sie wurde aber auf unerwartete Weise durch ganz andere Beobachtungen bestätigt. Bei den Tänzen auf vertikaler Wabenfläche, also bei normaler Stellung des Bienenstocks, weicht die Richtungsweisung der Bienen, wenn man den in Abb. 2 gegebenen Schlüssel zugrunde legt, oft um einen beträchtlichen Winkel von der wahren Richtung zum Futterplatz ab. Diese «Mißweisung» war nicht auf Ungenauigkeiten der Bienen oder des Beobachters zurückzuführen. Denn in einem gegebenen Versuch war die Abweichung, mit geringfügigen Unterschieden, bei allen Bienen dieselbe. Und es war ein System in diesen Fehlern. So lag in einer Versuchsreihe an einem bestimmten Volk (24. 8. bis

23. 9. 1945) die Mißweisung stets in demselben Sinne und war morgens und gegen Abend am größten, während sie um 12 Uhr fast auf 0 zurückging (Abb. 5). Der tägliche Gang der Mißweisung zeigte aber je nach der Aufstellung der Völker Bilder von verwirrender Verschiedenheit. Bei der Bearbeitung des gesamten Materials aus 3 Jahren mit mehr als 3600 protokollierten Tänzen ergab sich für diese Mißweisung und alle ihre zunächst so unverständlichen Varianten eine einheitliche Erklärung, die nur zur Voraussetzung hat, daß die Biene wirklich an einem Stück blauen Himmels den Sonnenstand ablesen kann. Die Deutung lautet:

Im dunkeln Stock auf vertikaler Wabenfläche transponiert die tanzende Biene die Richtung zur Sonne auf die Richtung zur Schwerkraft (Abb. 2). Zur Beobachtung wird aber der Schutzdeckel entfernt, ein Teil des Himmels wird für die Bienen sichtbar und sie erkennen daran den Sonnenstand. Unter diesen Umständen suchen sie sich beim Tanz nicht mehr allein nach der Schwerkraft, sondern zugleich direkt nach der Sonne einzustellen. Je nach der Himmelsrichtung, die von der Wabe aus sichtbar ist, nach der Stellung der Biene und dem Stand der Sonne muß die letztere in verschiedenen Sinne und in verschiedenem Ausmaß mit der Schwerkraft in Konkurrenz treten. Die Analyse aller Einzelbeobachtungen hat ergeben, daß tatsächlich die «Fehler» der Richtungsweisung, mit ihrem spezifischen Gang je nach der Stellung des Stockes, in jedem Falle einen Kompromiß zwischen den beiden Richtungen darstellen, welche die Bienen beim Transponieren auf die Richtung der Schwerkraft oder bei unmittelbarer Orientierung nach dem Sonnenstand hätten eingehalten müssen. Es würde zu viel Raum erfordern, dies hier im einzelnen auseinanderzusetzen und zu belegen. Es genüge der Hinweis auf den folgenden, im Sommer 1948 durchgeföhrten Kontrollversuch:

Ein Beobachtungsstock war mit dem Flugloch nach Westen aufgestellt, die Tanzfläche der Wabe war nach Süden gerichtet. Die Bienen hatten Ausblick auf blauen Himmel. In 17 Beobachtungsreihen vom 1. bis 16. August ergab sich für die Mißweisungen ein Punktfeld (Abb. 6), das mit dem täglichen Gang der Fehler in Abb. 5 (Versuchsreihe 1945) im wesentlichen über-

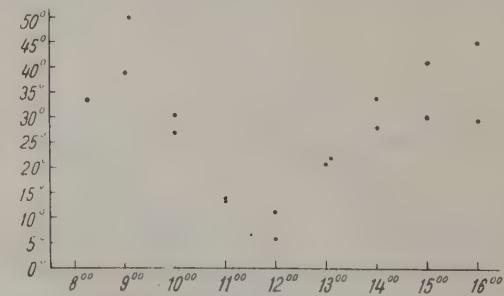


Abb. 6. Die «Mißweisung» bei einem Beobachtungsvolk in 17 Versuchen, 1. bis 16. 8. 1948. Flugloch nach Westen gerichtet. Weitere Erklärung wie bei Abb. 5.

<sup>1</sup> K. v. FRISCH, Naturwissenschaften 35. Jahrg., H. 1 und 2 (1948).

einstimmt. Die Abweichung zwischen der gewiesenen Richtung und der wahren Richtung zum Futterplatz erreicht hier in den Morgen- und Abendstunden Werte bis zu  $50^\circ$ . In 27 Beobachtungsreihen an dem gleichen Volk, die zwischen 3. und 30. August im geschlossenen Zelt bei schwachem, diffusem, weißem Licht (Punkte in Abb. 7) oder bei rotem Licht (Kreuzchen in Abb. 7)

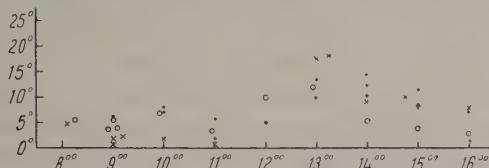


Abb. 7. Dasselbe Volk wie bei Abb. 6. Differenz zwischen der von den Bienen angezeigten Richtung und der wahren Richtung zum Futterplatz:

Punkte: in 15 Versuchen im geschlossenen Zelt bei schwachem, diffusem, weißem Licht, 3. bis 30. 8. 1948.

Kreuzchen: in 12 Versuchen im geschlossenen Zelt beim roten Licht einer Dunkelkammerlampe, 3. bis 30. 8. 1948.

Ringe: in 11 Versuchen bei freier Sicht der Bienen auf bedeckten Himmel am 4., 9. und 10. 8. 1948.

durchgeführt wurden, sind die großen «Fehler» in den frühen und späten Stunden völlig verschwunden<sup>1</sup>, die Abweichungen halten sich in engen Grenzen. Die Erwartung, daß die großen Mißweisungen und ihr typischer Gang verschwinden müßten, wenn man den Bienen den Ausblick nach dem Himmel nähme, hat sich somit erfüllt. Wir müssen uns damit abfinden, daß die Biene an einem kleinen Teil des Himmels erkennen kann, wo die Sonne steht, auch ohne diese unmittelbar zu sehen, und fragen jetzt, wie das möglich ist.

Einen Hinweis geben folgende Beobachtungen: die Tänze auf horizontaler Fläche im geschlossenen Zelt waren richtig orientiert, wenn die Bienen durch ein eingesetztes Rohr ein Stück Himmel sehen konnten – aber nur, wenn dieser Himmelsausschnitt wenigstens teilweise blau war. Es entspricht dieser Tatsache und steht mit der eben entwickelten Vorstellung vom Zustandekommen der Mißweisung bei vertikaler Wabenstellung in Einklang, daß jene «Fehler» der Richtungsweisung beim Tanz auf der vertikalen Wabenfläche nur zu beobachten sind, wenn der den Bienen sichtbare Himmel wenigstens teilweise blau ist. Elf Beobachtungsreihen der Abb. 7 (die durch Ringe angegebenen Werte) wurden am 4., 9. und 10. August bei freier Sicht auf völlig bedeckten Himmel gewonnen. Die Abweichungen entsprechen ganz den Fehlergrößen im geschlossenen Zelt. Besonders eindrucksvoll war ein Versuch am 4. August  $85^\circ - 91^\circ$ : die rasch ziehenden Wolken gaben kurz nach 9 Uhr in dem für die Bienen sichtbaren Himmelsbereich sehr schnell ein großes blaues Feld frei. Gleichzeitig änderte sich, grob augenfällig, die Tanzrichtung der Bienen im Sinne der üblichen Mißweisung. Der bedeckte Himmel stört die

<sup>1</sup> Für den kleinen Anstieg der Fehler gegen 13 Uhr weiß ich vorläufig keine begründete Deutung zu geben. Er scheint auch im Verlauf der Kurve Abb. 6 enthalten zu sein.

Richtungsweisung nach der Schwerkraft also nicht, nur der blaue Himmel lenkt die Bienen ab.

Der blaue Himmel weist nun tatsächlich in der teilweisen *Polarisation des Lichtes* eine nach der Sonne ausgerichtete Erscheinung auf, die durch Wolken in ihrer Intensität wesentlich herabgemindert wird. Ich habe deshalb schon in einer früheren Arbeit<sup>1</sup> die Vermutung ausgesprochen, daß die Bienen an der *Polarisation* des blauen Himmelslichtes den Sonnenstand erkennen<sup>2</sup>.

Mit dieser Polarisation hat es folgende Bewandtnis: Bei unpolarisiertem Licht verlaufen die transversalen Schwingungen der Ätherteilchen nach allen Richtungen. Bei vollständig polarisiertem Licht liegen alle diese Schwingungen in einer bestimmten Ebene. Das blaue Himmelslicht ist *teilweise polarisiert* und zeigt in zweifacher Hinsicht eine Beziehung zum Sonnenstand: *Erstens* nimmt die Polarisation mit wachsendem Abstand von der Sonne zu, um bei einem Winkel von  $90^\circ$  ein Maximum zu erreichen und weiterhin, zum Gegenpunkt der Sonne hin, in gleichem Maße wieder abzunehmen. Das blaue Himmelslicht, das unter einem Winkel von  $90^\circ$ , also senkrecht zur Richtung der Sonnenstrahlen in unser Auge fällt, ist zu 60–70% polarisiert, enthält also immer noch 30–40% unpolarisiertes Licht. In einem beträchtlichen Umkreis um die Sonne und ihren Gegenpunkt ist das Licht nicht oder sehr schwach polarisiert. *Zweitens* steht die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes jeder Himmelsstelle in einer gesetzmäßigen Beziehung zum Sonnenstand: denkt man sich durch das Auge des Beobachters, durch die Sonne und durch den anvisierten Punkt am Himmel eine Ebene gelegt, so schwingt das polarisierte Licht von jener Himmelsstelle senkrecht zu dieser Ebene<sup>3</sup>. Die Schwingungsrichtungen des polarisierten Lichtes im ganzen Himmelsbereich lassen sich also durch ein System von Kreisen um die Sonne und ihren Gegenpunkt anschaulich machen. Mit einem entsprechenden physikalischen Apparat ausgerüstet kann daher ein menschlicher Beobachter aus einem Stück blauen Himmels den Sonnenstand entnehmen, ja manche Leute, die für die entoptische Erscheinung der «Haidingerschen Büschel»<sup>4</sup> besonders empfindlich sind, können es auch ohne Apparat. Die starr befestigten Facettenaugen am Kopf der Biene, die gleichzeitig nach allen Seiten blicken, könnten bei entsprechenden optischen Eigenschaften hervorragend geeignet sein, die Polarisation am Himmelsgewölbe zu analysieren.

<sup>1</sup> K. v. FRISCH, Die Naturwissenschaften 35. Jg., H. 1 und 2 (1948).

<sup>2</sup> Diesen Gedanken haben bei Diskussionen über meine Beobachtungen mehrere Physiker voneinander unabhängig geäußert, zuerst wohl Prof. O. KIEPENHEUER (Fraunhofer-Institut, Freiburg i. Br.). Ihm sowie Prof. H. BENNDORF (Graz) bin ich für wiederholte und eingehende Beratung in physikalischen Fragen herzlichen Dank schuldig.

<sup>3</sup> In der Nähe der Sonne und ihres Gegenpunktes gibt es gewisse Abweichungen von dieser Regel.

<sup>4</sup> Literatur s. z. B. bei G. BOEHM, Acta ophthalmol. 18, 109 (1940).

Es ist eine bestechende Vorstellung, daß die Biene mit ihren Tausenden von Einzelaugen, die wie Nicols wirken könnten, vielleicht ein nach der Sonne ausgerichtetes Muster abgestufter Helligkeiten über den Himmel gebreitet sieht, und darin eine bisher ungeahnte Hilfe für ihre Orientierung findet. Aber unsere erste Frage muß sein, ob wir überhaupt auf der rechten Spur sind, und ob die Polarisation des Himmelslichtes hier wirklich eine Rolle spielt.

Dies sollte sich prüfen lassen, indem man die Schwingungsrichtung des polarisierten Himmelslichtes für die tanzende Biene verändert. Es fehlte nur zunächst für dieses Vorhaben ein geeigneter Behelf. Die bei uns erhältlichen «Polarisationsfolien», die – wie ein Nicolsches Prisma – das durchgehende Licht polarisieren, waren viel zu klein. Ich verdanke Prof. A. KROGH, der meine Absichten kannte, die entscheidende Hilfe. Er sandte mir von einer Reise nach USA. eine 15/30 cm große Polarisationsfolie, wie sie dort als Blendungsschutz beim Autofahren Verwendung finden (Polaroid Visor).

Diese Polarisationsfolie legte ich einfach auf die Glasscheibe des Stockes, über der horizontalen Wabe mit tanzenden Bienen. Beim ersten derartigen Versuch wiesen die Tänze auch unter der Folie angenähert richtig nach dem Futterplatz. Als ich aber nun die Folie wie eine Drehscheibe in andere Lage brachte, war die Wirkung verblüffend. Die Bienen änderten die Tanzrichtung im Sinne der Drehung der Folie, und wenn diese ein gewisses Maß erreicht hatte, tanzten sie desorientiert nach allen Richtungen.

Um übersehbare Verhältnisse zu schaffen, blendete ich in den weiteren Versuchen durch einen dreiteiligen Schirm das Himmelslicht von drei Seiten ab; über der Wabe befand sich das Dach des Beobachtungsstandes, so daß für die Bienen nur noch ein begrenzter Himmelsteil von etwa 50° Breiten- und 20° Höhenausdehnung, mit einer mittleren Höhe von etwa 40° über dem Horizont, nach einer der vier Himmelsrichtungen sichtbar blieb. In insgesamt 62 Versuchsreihen wurden bei verschiedener Folienstellung, wechselnder Himmelsrichtung und verschiedener Tageszeit die Tänze in der Weise protokolliert, daß in jedem Versuch meist bei 10 Bienen die Richtung des Schwänzellaufes an einem auf der Glasscheibe angebrachten Liniensystem abgelesen und daraus der Mittelwert genommen wurde. Dabei haben sich folgende Regeln ergeben:

Liegt die Polarisationsfolie so über der Wabe, daß die Schwingungsrichtung des polarisierten Himmelslichtes<sup>1</sup>, das aus dem zentralen Teil des sichtbaren

<sup>1</sup> Die Schwingungsrichtung des polarisierten Himmelslichtes wurde nachträglich für jeden Versuch mit einem einfachen Apparat festgestellt, dessen Konstruktion und Herstellung ich Prof. H. BENNDORF und der Werkstätte des Grazer Physikalischen Instituts verdanke. Der Apparat gestattet an entsprechend angebrachten Teilkreisen das Azimut und die Höhe der Sonne sowie Azimut und Höhe der sichtbaren Himmelsteile für den betreffenden Versuch mit zwei Zeigern einzustellen, die im Zentrum des Apparates, ent-

Himmelsbereiches kommt, beim Durchgang durch die Folie keine wesentliche Änderung erfährt, so sind die Tänze angenähert richtig orientiert; wird die Schwingungsrichtung des polarisierten Himmelslichtes durch die Folie deutlich gedreht, so ändert sich die Tanzrichtung der Bienen im Sinne dieser Drehung; wird die Schwingungsrichtung des polarisierten Himmelslichtes durch die Folie um mehr als 50–60° gedreht, so sind die Tänze desorientiert. – Unstimmigkeiten ergaben sich bei den Versuchen mit Westhimmel am Nachmittag, mit Osthimmel am Vormittag und mit Südheimmel in den Mittagsstunden. Sie dürften mit der schwachen und teilweise abweichenden Polarisation der sonnennahen Himmelsteile zusammenhängen. Die genannten Regeln stützen sich auf folgenden Tatbestand:

Unter allen Versuchen – mit Ausschluß der eben erwähnten mit sonnennahen Himmelsteinen – sind 7, bei welchen die Schwingungsrichtung des polarisierten Himmelslichtes durch die Folie um nicht mehr als 10° gedreht wurde. In diesen 7 Versuchen betrug die Abweichung der Tanzrichtung von der wahren Richtung zum Futterplatz: 6°, 7°, 8°, 10°, 20°, 20° und 33°, im Durchschnitt 15°. Ein Beispiel ist in Abb. 8 dargestellt.

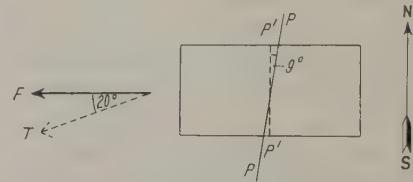


Abb. 8. Tänze unter der Polarisationsfolie, Versuch 234 vom 25. 8. 1948 9<sup>15</sup>–22. Die Schwingungsrichtung des polarisierten Himmelslichtes wird durch die Folie nicht wesentlich verändert, die Richtungsweisung ist angenähert richtig.

Rechtes Bild: Lage der Polarisationsfolie im Versuch. P-P Schwingungsrichtung des polarisierten Himmelslichtes, P'-P' Schwingungsrichtung des Lichtes nach dem Durchgang durch die Folie.

Linkes Bild: F Richtung zum Futterplatz, T Tanzrichtung der Bienen.

In 11 Versuchen war die Schwingungsrichtung des polarisierten Himmelslichtes durch die Folie um mehr als 10°, aber weniger als 55° gedreht, 9mal im Sinne des Uhrzeigers, 2mal im entgegengesetzten Sinne. Die Tanzrichtung war stets im entsprechenden Sinne abweichend von der wahren Richtung zum Futterplatz. Wenn die Tänze der Bienen unter der Folie nach einer

sprechend dem Ort der Bienenwabe, miteinander verbunden sind. Die Schwingungsrichtung des polarisierten Himmelslichtes steht senkrecht auf der durch jene beiden Zeiger gelegten Ebene und wird im Modell durch einen entsprechend eingesetzten Drahtstab angezeigt. Mit Hilfe einer Lampe erhält man durch den Schatten des Stabes die auf die horizontale Wabenfläche projizierte Schwingungsebene und kann ihre Richtung ablesen. – Überdies wurde die Schwingungsrichtung des polarisierten Himmelslichtes wiederholt auch am Versuchsort mit Hilfe der Polarisationsfolie geprüft. Die Befunde stimmen im allgemeinen befriedigend mit den Ablesungen am Modell überein. Teilweise ergaben sich Differenzen, die noch zu klären sind.

bestimmten Richtung weisen, und man dreht nun die Folie um einen Winkel, der nicht so groß ist, daß die Bienen desorientiert tanzen, so ändert sich die Tanzrichtung im Sinne der durchgeführten Drehung und um angenähert den gleichen Winkel. Dies war auch bei den etwas abweichen Ergebnissen mit sonnennahen Himmelsbereichen zu beobachten. Die Tabelle bietet eine Übersicht über die 12 einschlägigen Doppelversuche.

Ver- such Nr.	Mittlere Beobach- tungs- zeit	Him- mels- bereich	Drehung d. Pol.-Folie zwischen beiden Ver- suchen um	Änderung der Tanz- richtung im gleichen Sinne um (Durchschn.- wert).	Zahl der beobachte- ten Tänze n
181 182	16. 8. 10 <sup>03</sup> 10 <sup>10</sup>	West	30°	27°	10 7
182 183	16. 8. 10 <sup>10</sup> 10 <sup>18</sup>	West	30°	26°	7 7
186 187	16. 8. 13 <sup>37</sup> 13 <sup>42</sup>	West	30°	32°	10 10
187 188	16. 8. 13 <sup>42</sup> 13 <sup>50</sup>	West	30°	30°	10 10
233 234	25. 8. 9 <sup>10</sup> 9 <sup>18</sup>	West	45°	42°	10 10
297 298	31. 8. 14 <sup>42</sup> 14 <sup>47</sup>	West	30°	31°	2 4
328 329	22. 9. 13 <sup>00</sup> 13 <sup>08</sup>	West	30°	39°	10 10
178 179	16. 8. 9 <sup>28</sup> 9 <sup>42</sup>	Nord	30°	46°	7 6
179 180	16. 8. 9 <sup>42</sup> 9 <sup>54</sup>	Nord	60°	66°	6 6
192 193	16. 8. 14 <sup>47</sup> 15 <sup>00</sup>	Nord	30°	51°	7 10
246 247	25. 8. 13 <sup>25</sup> 13 <sup>50</sup>	Ost	30°	28°	10 10
320 322	22. 9. 10 <sup>06</sup> 10 <sup>30</sup>	Ost	30°	57°	10 10

In allen 14 Versuchen, in welchen die Schwingungsrichtung des polarisierten Himmelslichtes durch die Folie um einen Betrag von 55° oder mehr gedreht war – und nur in diesen Versuchen – waren die Tänze desorientiert. Ein Beispiel ist in Abb. 9 dargestellt.

Läßt man bei gleicher Lage der Polarisationsfolie Licht aus verschiedenen Himmelsrichtungen auf die tanzenden Bienen fallen, so ändern sie ihre Tanzrichtung. Nach den schon besprochenen Regeln war dies zu erwarten, da sich die Schwingungsrichtung des polarisierten Himmelslichtes mit der Himmelsrichtung

ändert. Abb. 10 bringt als Beleg das Ergebnis zweier Versuche vom 16. August mit Nord- und Westlicht.

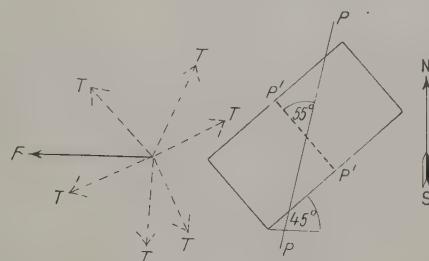


Abb. 9. Tänze unter der Polarisationsfolie, Versuch 235 vom 25. 8. 1948, 9<sup>22-30</sup>. Die Schwingungsrichtung des polarisierten Himmelslichtes wird durch die Folie um 55° gedreht. Die Tänze sind desorientiert. Erklärung wie bei Abb. 8.

Die Tanzrichtung ist bei unveränderter Lage der Polarisationsfolie und bei gleicher Himmelsrichtung

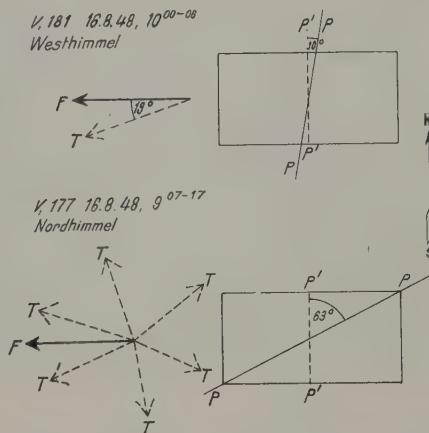


Abb. 10. Die Tänze unter der Polarisationsfolie sind um die gleiche Tageszeit und bei gleicher Lage der Folie verschieden bei Licht aus verschiedener Himmelsrichtung. Erklärung wie bei Abb. 8.

zu verschiedener Tageszeit verschieden. Das Beispiel Abb. 11 zeigt, wie auch dieser Befund mit der Ände-

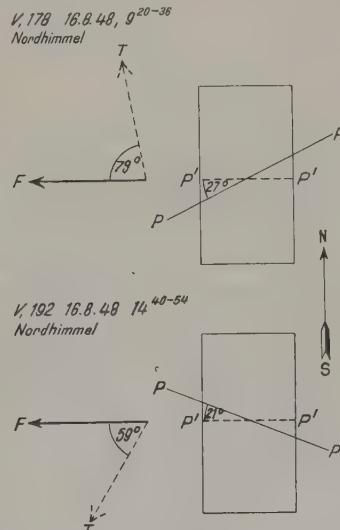


Abb. 11. Die Tänze unter der Polarisationsfolie sind bei Licht aus gleicher Himmelsrichtung und gleicher Lage der Folie verschieden zu verschiedener Tageszeit. Erklärung wie bei Abb. 8.

nung der Schwingungsrichtung des polarisierten Himmelslichtes in Beziehung steht, die sich aus dem geänderten Sonnenstand ergibt.

Es wäre verfrüht, diese Befunde eingehend zu besprechen oder quantitativ auszuwerten. Ich glaube, daß dies erst dann mit Aussicht auf Erfolg geschehen kann, wenn der den Bienen sichtbar gemachte Himmelsbereich mit geeigneten Hilfsmitteln bei jedem Versuch polarisationsoptisch geprüft wird. Doch scheint mir das eine aus den bisher vorliegenden Beobachtungen mit Sicherheit hervorzugehen: *daß die Polarisation des Himmelslichtes für die Orientierung der Bienen wirklich von Bedeutung ist.*

Wahrscheinlich nicht nur für die Bienen. Ich habe nachträglich bemerkt, daß offenbar die gleiche Erscheinung, die mir bei diesen so überraschend kam, schon 1923 von SANTSCHI<sup>1</sup> an Ameisen beobachtet worden ist. Er studierte, wie sie bei ihren Märschen in ödem, an optischen Marken armem Gelände die Sonne als Kompaß benützen und machte die Entdeckung, daß sie auch die richtige Marschroute einhalten können, wenn man ihnen durch einen zylindrischen Schirm den Blick nach der Sonne nimmt und nur der blaue Himmel über ihnen sichtbar bleibt. SANTSCHI sprach die Vermutung aus, daß sie am hellen Tag die Sterne sehen könnten und sich nach ihnen richten, wie des Nachts ein erfahrener Schiffer. Ich denke, ein Versuch mit der Polarisationsfolie an den navigierenden Ameisen wird dahinführen, daß SANTSCHIS Theorie durch eine andere – kaum weniger romantische – ersetzt werden muß.

<sup>1</sup> F. SANTSCHI, Mém. de la Soc. Vaudoise des Sci. nat. 1923, S. 137.

### Summary

Bees that inform their hive companions of the existence of a copious source of food by means of the tail-wagging dance communicate to them the direction in which the food lies through a straight wagging walk. They utilize the sun as a point of reference and transpose the angle that has to be made while flying to the feeding-place with respect to the direction of the *sun* onto the direction of *gravity*. This applies to the dance on the normal, vertically hanging comb. On a horizontal surface they point *directly to the feeding-place* through the direction of their wagging walk. It is investigated here how this is possible.

The dances on a *horizontal* surface become disorientated in the dark. They are correctly orientated as soon as a piece of blue sky becomes visible to the dancing bees. This is comprehensible only if it is possible for the bees to recognize the position of the sun from a piece of blue sky.

The dances on a *vertical* surface of a comb are correctly orientated in the dark (according to gravity, cf. Fig. 2). When a piece of blue sky becomes visible to the bees, then follows a deviation in the direction of the dance in the sense of an immediate orientation toward the direction of the sun. Thence follows too that the position of the sun is recognizable for them from the blue sky.

The idea suggested itself strongly that this orientation concerning the sun's position is made possible by the *polarization* of the blue light of the sky. This supposition has been confirmed. One succeeds in influencing the direction of the bees' dance on a horizontal surface by means of a polarizing film. When the film is turned, i. e. when the direction of oscillation of the polarized light of the sky is altered, the direction of the dances is correspondingly changed.

It can be surmised that this method of orientation is of importance in other insects as well.

## Kristallspektren

Von GEORG JOOS<sup>1</sup>, München

1. Durch die Aufdeckung von zunächst rein formalen zahlenmäßigen Beziehungen in den Spektren der Atome, die ihren Ausgang von der Entdeckung der Wasserstoffformel durch den Basler Gymnasiallehrer BALMER nahm, hat man, als man mit Hilfe der Quantentheorie diese Beziehungen zu deuten gelernt hatte, ungeahnte Einblicke in den Bau der Elektronenhülle der Atome gewonnen. Diese Erkenntnisse wurden durch die ebenso erfolgreiche Erforschung des Baus einfacher Moleküle erweitert. Der nächste Schritt ist die Erforschung der Änderung der Elektronenhülle freier Atome oder Ionen beim Zusammentritt zum Kristallgitter. Wir sind dabei in der glücklichen Lage, daß wir den Leitfaden, die Atommechanik nun fertig

zur Verfügung haben und sie nur für unsren speziellen Zweck ausarbeiten müssen. Die Grundprinzipien, auf denen wir aufzubauen müssen, sind:

a) Jedes atomare System (Atom, Ion, Molekül) hat eine Anzahl ausgezeichneter Energietufen, in denen es allein existenzfähig ist. Für Einelektronensysteme (Wasserstoff, ionisiertes Helium usf.) lassen sich diese Stufen einfach berechnen, für kompliziertere Atome ist die Genauigkeit der Berechnung heute nur noch eine Frage der aufzuwendenden (allerdings immensen) Rechenarbeit, man wird daher im allgemeinen durch eine formale Analyse der Spektren diese Energietufen empirisch ermitteln.

b) Beim Übergang von einer Energietufe zur andern wird Licht nach dem Grundgesetz emittiert oder

<sup>1</sup> Technische Hochschule München, Verf. z. Z. in USA.

absorbiert, daß das Lichtquant, d. h. die mit der Planckschen Konstanten  $\hbar$  multiplizierte Frequenz gleich der Energiedifferenz ist. Emission tritt ein, wenn der Ausgangszustand energiereicher als der Endzustand ist, im umgekehrten Fall: Absorption. Außer durch Licht kann ein Übergang auch durch Zusammenstöße mit andern Atomen oder Elektronen stattfinden, wenn die Energie ausreicht. Bei tieferen Temperaturen, auch noch bei Zimmertemperatur sind die Atome im tiefsten Quantenzustand. Durch Einstrahlung eines kontinuierlichen Spektrums erhält man alle die Frequenzen – im folgenden kurz «Linien» genannt –, welche zu Übergängen vom Grundzustand in höhere Zustände gehören. Wenn die nächsten Zustände nicht allzu hoch über dem Grundzustand liegen, kann man durch allmähliche Temperaturerhöhung diese besetzen und erhält dann weitere von hier ausgehende Absorptionslinien. Die Wahrscheinlichkeit der Übergänge, d. h. der Intensität der einzelnen Linien, läßt sich ebenfalls quantenmechanisch berechnen. Die Intensität wird gewöhnlich in Oszillatorenstärken angegeben, d. h. in der Zahl von atomaren Antennen (schwingendes Elektron), welche einem Atom gegeben werden müssen, um die betreffende Linienintensität hervorzurufen. Die stärksten Linien freier Atome, wie die Natrium-D-Linien, haben die Oszillatorenstärke 1 (Kristalle mit solchen Oszillatorenstärken erscheinen wegen der viel dichten Packung der Atome schon in dünnen Schichten fast schwarz. Beispiel Kaliumpermanganat. Die meisten der untersuchten Kristallspektren gehören zu Oszillatorenstärken von  $10^{-3}$  und weniger.) Aus den beobachteten Spektrallinien findet man mit einiger Rechenarbeit die weniger zahlreichen Energiestufen, durch deren Übergänge das Spektrum entsteht.

c) In jeder Energiestufe ist der Zustand der einzelnen Elektronen durch Quantenzahlen gekennzeichnet, denen in der allerdings nur bedingt anwendbaren modellmäßigen Deutung Größe der Bahn (Hauptquantenzahl), Drall der Bahn oder auch Elliptizität der Bahn (Drallquantenzahl), Eigendrall (Spin, entsprechend der Erdrotation) und bei Vorliegen einer ausgezeichneten Richtung, z. B. in Gestalt eines Magnetfeldes, Orientierung von Drall und Spin entsprechen. Der Spin hat stets die Quantenzahl  $\frac{1}{2}$ . Jede Kombination dieser Quantenzahlen darf in einem Atom nur einmal vorkommen. Wenn alle Möglichkeiten erschöpft sind, müssen die nächsten Elektronen in einem Zustand mit der nächsthöheren Hauptquantenzahl gebunden werden. Dies gibt die Periodenlängen im periodischen System der Elemente (PAULI-Gesetz). Da die Quantenzahlen des Dralls und Spins vektorieller Natur sind, bestehen verschiedene Möglichkeiten der Zusammensetzung, so daß bei vorgegebenen Energiezuständen der Einzelelektronen noch sehr viel verschiedene Stufen des ganzen Atoms möglich sind, wenn die Höchstzahl von Elek-

tronen einer bestimmten Hauptquantenzahl noch nicht erreicht ist, die Schale noch nicht abgeschlossen ist. In groben Zügen ist der von der Elektronehülle erfüllte Raum durch die Hauptquantenzahl bestimmt.

d) Wenn zwei oder mehr Atome zu einer Molekel zusammentreten, so werden die inneren Elektronenbahnen, die durch niedrige Hauptquantenzahlen gekennzeichnet sind, wenig beeinflußt, während die äußersten, Valenzelektronen genannt, eine beiden Atomen gemeinsame Hülle bilden und nicht mehr dem einen oder andern zugeschrieben werden können. Außerdem kommen aber bei Molekülen neue Energieformen hinzu: auch die Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage und die Rotation der Molekel kommen nur in bestimmten Quantenstufen vor. Die Rotationsquanten sind sehr klein, die Abstände der Stufen also sehr gering. Übergänge zwischen ihnen führen zu Linien im langwelligen Infrarot, ja sogar noch im Bereich der  $cm$ -Wellen. Die Energiestufen der Schwingungen liegen nicht so dicht, Übergänge zwischen ihnen fallen ins kurzwellige Infrarot. Da ein Übergang des Elektronenzustandes mit einer großen Zahl von Änderungen der Schwingung und Rotation verbunden sein kann, entstehen dicht gedrängte Linien, die als *Bandenspektren* bezeichnet werden. Was beim Einzelatom eine einzige Linie ist, ist bei einer Molekel ein ganzes aus vielen Tausenden von Linien bestehendes *Bandensystem*.

e) Wenn auch bei festgebundenen Molekülen, z. B. beim  $J_2$ -Molekül, kaum noch ein Zusammenhang zwischen den Energiestufen der äußersten Elektronenschale des Moleküls und des Atoms zu erkennen ist, so ist dieser bei lockereren Bindungen wie  $Hg_2$  sehr wohl vorhanden. Bei der gegenseitigen Beeinflussung zweier Atome, die ursprünglich in großer Entfernung voneinander waren, kommt neben der normalen elektrischen Wechselwirkung noch ein typisch quantenmechanischer Effekt hinzu, in dem sogar das Geheimnis der unpolaren chemischen Bindung, wie sie z. B. im  $J_2$ -Molekül vorliegt, enthalten ist. Er kann am besten an einem einfachen mechanischen Bild erklärt werden: Haben wir zwei gleiche unabhängige Pendel, so sind ihre Frequenzen gleich. Nun koppeln wir sie etwa durch einen dünnen Gummifaden. Jetzt haben wir zwei verschiedene Frequenzen des Doppelpendels, die eine entspricht der Parallelschwingung, die andere dem Gegeneinanderschwingen. In gleicher Weise ergibt die quantenmechanische Rechnung beim Annähern zweier Jodatome statt der ursprünglich gleichen Energiestufen jeweils zwei verschiedene, von denen die eine der zum Grundzustand gehörenden, wenn die Annäherung einen bestimmten Wert erreicht hat, im wesentlichen so viel tiefer liegt, als der chemischen Bindungsenergie entspricht. (Bei noch kleinerem Abstand steigt auch für diesen Zustand die Energie wieder an.)

2. Wenn wir die Spektren der Stoffe im kristallinen Zustand deuten wollen, müssen wir die oben skizzierten

Gedanken nur sinngemäß weiterentwickeln. Statt einer aus 2 oder 3 Atomen bestehenden Moleköl haben wir die Riesenmoleköl des Kristallgitters. Den Schwingungen der Atome in der Moleköl entsprechen die Schwingungen, welche die Bausteine des Gitters um ihre Gleichgewichtslagen ausführen. Die Zahl der möglichen Frequenzen ist außerordentlich groß, die Frequenzen sind sehr niedrig, infolgedessen ergeben die Übergänge schwer auflösbare breite Banden im fernen Infrarot, die von RUBENS als «Reststrahlen» bezeichnet und erforscht wurden. Sie liegen in der Gegend von  $16\mu$  bis  $100\mu$ . Neben diesen Gitterschwingungen gibt es aber auch innere Schwingungen in Moleköl, welche als größere Bausteine des Kristalls aufgefaßt werden können, z. B. die der  $(SO_4)^{2-}$ -Moleköl. Diese entsprechen den Schwingungen in freien Moleköl und liegen wie diese im nahen Infrarot. Ihre Veränderung durch Einbau in verschiedene Kristallgitter sind gut erkennbar, aber doch verhältnismäßig gering. Nicht immer kann man klar entscheiden, ob man im Kristall eine bestimmte Gruppe als «Moleköl» abgrenzen darf. Zu solchen fraglichen Fällen gehört z. B. die Bindung des Kristallwassers an ein Metallion, z. B. in den Alaunen. Man würde die Existenz des Metallhydrats bejahen, wenn man Schwingungen dieses Moleküls findet. Im Fall der Alaune hat man nur indirekte Anhaltspunkte: einmal hat K. H. HELLWEGE<sup>1</sup> durch die mit großer Dispersion untersuchten Reststrahlen der Alaune mit leichtem und schwerem Kristallwasser gezeigt, daß die Verschiebung so ist, als ob praktisch das Aluminiumhydrat als Ganzes an den Gitterschwingungen teilnehme. Weiter hat der Verfasser und H. BOEHM<sup>2</sup> bei den mit Schwingungen kombinierten Elektronenspektren (vgl. Abschn. 7) des Chromalauns ebenfalls beim Austausch von leichtem und schwerem Wasser so starke Verschiebungen gefunden, daß man die fraglichen Schwingungen einem Vorgang innerhalb des Chromhydrats zuordnen muß.

3. Viel mannigfaltiger und aufschlußreicher sind die Spektren, welche mit einer Veränderung der Elektronenhüllen der Bausteine verknüpft sind. Hier kann man von den innersten zu den äußersten Elektronen fortschreitend erkennen, wie die Elektronenhülle mehr und mehr von der Umgebung beeinflußt wird. In gewissem Grad beobachtet man dies auch, wenn man die Spektren der Atome in immer dichteren Gasen untersucht. Aber abgesehen davon, daß man für so dichte Packungen Gasdrucke von 1000 Atm. benötigt, besteht ein grundlegender Unterschied: Im Kristall ist die Anordnung nicht blind dem Zufall überlassen, sondern wir haben es mit einem dreidimensionalen Gitterwerk zu tun, wobei allerdings mit steigender Temperatur diese Regelmäßigkeit durch die ungeordneten Wärmeschwingungen des Gitters stark ver-

wischt wird. Die Kristallspektren geben daher nur klare Aufschlüsse, wenn sie bei tiefen Temperaturen, mindestens der der flüssigen Luft ( $-193^\circ C$ ), besser aber der des flüssigen Wasserstoffs ( $-253^\circ C$ ) untersucht werden.

Bei der gegenseitigen Beeinflussung der Elektronenhüllen haben wir es nun nicht mehr wie früher mit zwei, sondern mit unendlich vielen Pendeln zu tun, die nicht zwei, sondern unendlich viele Aufspaltungen ergeben. Diese liegen so dicht, daß sie optisch nicht mehr getrennt werden können, d. h. man hat mit zunehmender Beeinflussung eine zunehmende Verbreiterung auch bei ruhenden Gitterbausteinen, d. h. bei tiefsten Temperaturen zu erwarten.

Wenn wir nun vom Kern aus nach außen gehen, so sind die innersten Schalen, welche zu den Hauptquantenzahlen 1 und 2 gehören, bei einem Atom mittlerer Ordnungszahl – äußere Elektronen Hauptquantenzahl 3 oder 4 – gegenüber den freien Atomen kaum meßbar verändert, weil die Schale der äußeren Elektronen die Wirkung der Umgebung in gleicher Weise abschirmt wie das Metallgehäuse wichtige Teile eines Radioempfängers. Die zugehörigen Spektren liegen im Röntgengebiet und man sagt ja allgemein, daß die Röntgenspektren von der chemischen Bindung unabhängig seien. Streng trifft das nicht zu, man sieht durchaus kleine Veränderungen, z. B. des Chlorspektrums in NaCl und im Perchloration  $ClO_4^-$ . Ist das Lichtquant so groß, daß es ein Elektron der 1quantigen Schale völlig nach außen über die Quantenbahnen hinauswirft, so hat man bei freien Atomen eine kontinuierliche Folge von Energiezuständen, die einem kontinuierlichen Absorptionsspektrum entspricht, weil die translatorische Bewegung des freien («Photo-») Elektrons keinen Quantenbedingungen unterliegt. In einem Kristallgitter sind dagegen nicht alle Energien gleich wahrscheinlich, die «freien» (Leitungs-)Elektronen bewegen sich in einem periodischen elektrischen Feld und dies gibt gewisse erlaubte und verbotene Bereiche («Brillouin»zonen). In der Tat weist das Kontinuum der Röntgenspektren in Kristallen eine sich über einen großen Bereich erstreckende Struktur, die von der Art des Kristallgitters abhängt und mit steigender Temperatur immer verwischener wird. Die bei sehr tiefen Temperaturen von E. SAUR<sup>1</sup> mit hoher Dispersion gemachten Aufnahmen von Vanadiummetall, Vanadiumoxyd und einigen andern Kristallen zeigen die Abhängigkeit vom Gittertyp sehr augenfällig. Sie sind als Vorstufe zur Untersuchung von Supraleitern gemacht worden, da hier eine gewisse Hoffnung besteht, ein Anzeichen von der Änderung der Leitungselektronen beim Übergang zur Supraleitung zu bekommen.

5. Wenden wir uns nun den im Sichtbaren und nahen UV gelegenen Spektren zu, die wegen ihrer ein-

<sup>1</sup> K. H. HELLWEGE, Ann. Phys. 34, 522 (1939).

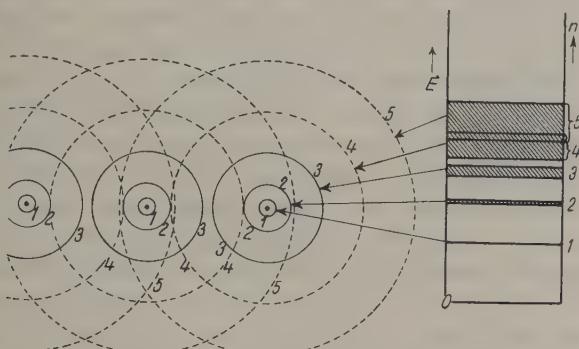
<sup>2</sup> G. JOOS und H. BOEHM, Phys. Z. 36, 826 (1935).

<sup>1</sup> E. SAUR, Ann. Phys. 42, 223, 348 (1942).

fachen Untersuchungsmethoden das größte Material beitragen. Nach dem obenerwähnten quantenmechanischen Resonanzeffekt sind breite Kontinua zu erwarten, wenn sich in *einem* der zu einer Linie gehörenden Zustände die Räume der Elektronen mit denen der Nachbarn überdecken. Die Ausdehnung der Elektronenwolke ist im wesentlichen durch die Haupt-

übergehenden Übergang des Elektrons des Halogenions zum Alkalimetallion zuschreiben (POHL<sup>1</sup>).

6. Einigermaßen scharfe Linien, aus denen man naturgemäß viel mehr entnehmen kann, sind nur bei solchen Salzen zu erwarten, bei denen die Ionen verschiedene Zustände ohne Änderung der Hauptquantenzahl annehmen können. Dies ist nur bei unabgeschlossenen Elektronengruppen der Fall. Ein wahres Gottesgeschenk sind in dieser Hinsicht die Salze der seltenen Erden, deren scharfe Absorptionslinien seit langem die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich zogen. Bei diesen sind nicht nur derartige Übergänge innerhalb einer unvollständigen Gruppe von vierquantigen Elektronen möglich, sondern diese Gruppe ist dazu noch durch eine vorläufig abgeschlossene Schale von fünfquantigen Elektronen gegen allzu große Störungen abgeschirmt, so daß diese Linien trotz ihrer Lage im Sichtbaren in gewissem Grad den Röntgenlinien entsprechen. Infolgedessen kann man die Wirkung der Umgebung durch elektrische Felder ersetzen, denen je nach der Symmetrie des betreffenden Gitters verschiedene Symmetrien zukommen. In einer klassischen Arbeit hat H. BETHE<sup>2</sup> schon 1929 die Zahl der Aufspaltungsstufen eines durch die verschiedenen Quantenzahlen gekennzeichneten Zustandes in elektrischen Feldern verschiedener Symmetrie berechnet. Am kleinsten ist die Zahl der Aufspaltungen in einem Feld von kubischer Symmetrie, größer ist diese Zahl schon in einem Feld hexagonaler Symmetrie, am größten in Feldern, die der mangelnden Symmetrie monokliner Kristalle entsprechen. Dieser Gang der Aufspaltungen von Linien desselben Symmetrieelements (SE) in Salzen verschiedener Kristallklassen ist bestätigt. Im einzelnen ist noch manches aufzuklären. Die Gesamtzahl der Linien ist meist viel größer als die aus der Aufspaltung der Atomzustände berechnete. Einen Schritt weiter kam hier der Verfasser zusammen mit H. EWALD<sup>3</sup>, als sie bei Nd-Salzen, und später auch bei andern Elektronenstufen, nicht nur Schwingungsstufen des Gitters, was von vornherein zu erwarten war, sondern auch Schwingungsstufen der inneren Schwingungen von Molekülionen, wie  $\text{NO}_3^-$  im Nitrat,  $\text{SO}_4^{2-}$  im Sulfat, dann auch des Kristallwassers, überlagert fanden. Die Zuordnung dieser Schwingungen zum Kristallwasser war sehr entscheidend dadurch zu prüfen, daß Kristalle mit schwerem Kristallwasser gezüchtet wurden, bei denen gerade diese Schwingungen entsprechend der andern Lage der  $\text{D}_2\text{O}$ -Schwingungen verschoben waren. Das Auftreten dieser Schwingungen innerhalb von Molekülen, die mit dem SE-Ion gar nichts zu tun haben und wie bei  $\text{NO}_3^-$  durch eine Kristallwasserhülle von ihm getrennt sind, ist so überraschend, daß es für den Verfasser eine erhebliche Be-



Schematische Darstellung der Umgebung eines Atoms 1 im Kristall. Die einzelnen Kreise bezeichnen die Grenzen der Elektronenwolken (a). Sind diese getrennt, so ist das Termschema scharf. Überlappt sich die Elektronenwolke des Atoms 1 mit den Elektronenwolken der Nachbarn (gestrichelter Kreis), so werden die vorher scharfen Terme zu Bändern verbreitert, (b).

quantenzahl bestimmt. Die Abbildung gibt ein grob-schematisches Bild, wie mit steigender Hauptquantenzahl die Energieniveaus nicht mehr scharf sind, sondern Bereiche von erheblicher Ausdehnung erfüllen. Jede in ein solches Band fallende Energienstufe ist quantentheoretisch möglich. So kann man schon qualitativ erwarten, daß bei den Elementen der ersten Spalte des periodischen Systems, den Alkalimetallen, bei denen sich die Valenzelektronen weit überdecken, diese nicht mehr einzelnen Atomen zugeordnet werden können, sondern dem ganzen Gitter angehören. Solche Elektronen wirken als die Elektronen der metallischen Leitung. Es gibt einen Fall, wo man selbst hier eine Erinnerung an die Atomzustände findet: Beim Silber besteht eine Lücke zwischen den beiden untersten Bändern und diese Lücke führt zu der bekannten verminderten Absorption und damit Reflexion des Silbers bei 3100 Å. Dieses Absorptionsminimum ist im Gegensatz zu den sonstigen optischen Eigenschaften der Metalle temperaturabhängig.

Gehen wir zu den einfachsten Salzen, den Alkalihalogeniden über, so bestehen die beiden Arten von Bausteinen, die positiven Alkali- und die negativen Halogenionen, aus abgeschlossenen edelgasartigen Schalen. Ein höherer Energiestand kann daher nur durch Änderung der Hauptquantenzahl erreicht werden, welche zu einem weiten Übergreifen der Elektronenhüllen führt. So haben denn die Alkalihalogenide nur Kontinua, welche bei etwa 200 mμ einsetzen und sich weit ins UV erstrecken. *Cum grano salis* kann man die langweilige Grenze des Kontinuums einem vor-

<sup>1</sup> R.W.POHLS, *Einführung in die Optik* (Springer, Berlin 1940), S.273.

<sup>2</sup> H. BETHE, Ann. Phys. 3, 133 (1929).

<sup>3</sup> G. JOOS und H. EWALD, Gött. Nachr. 3, 71 (1938). — H. EWALD, Ann. Phys. 34, 209 (1939).

ruhigung ist, wenn offenbar ohne Kenntnis dieser Arbeiten solche Kombinationen nun auch in Amerika beobachtet wurden. So gelang es dem Verfasser und seinen Mitarbeitern, einen großen Teil der Linien der seltenen Erden einzurichten, insbesondere sind die Spektren der ersten Elemente, bei denen diese Übergänge möglich sind, Praseodym und Neodym – bei Cer ist nur ein Elektron in der unabgeschlossenen Schale, welche eine einzige im fernen Infrarot gelegene Linie erzeugen könnte –, fast hundertprozentig eingeordnet.

Wie bereits erwähnt, treten diese klaren Gesetzmäßigkeiten nur zutage, wenn man durch tiefe Temperaturen dafür sorgt, daß die thermischen Schwankungen der Felder auf ein Minimum reduziert werden. Dann kommt man für jede Linie zu einer Grenzbreite, die gemäß der Abbildung ein Maß für die Überdeckung der Elektronenhüllen oder, vorsichtiger ausgedrückt, für die Wechselwirkung mit den Nachbarn ist. Die Linien des Europiumsulfats sind bei  $-190^{\circ}$  bereits so scharf wie die schärfsten Absorptionslinien von Atomen im gasförmigen Zustand. Im Gegensatz zu den am Anfang der SE-Reihe stehenden Elementen tritt bei Europium und Gadolinium Fluoreszenz auf. Das bedeutet folgendes: Bei den ersten Elementen der SE wird die aufgenommene Energie nicht wieder als Licht ausgestrahlt, sondern in Form von Wärmeschwingungen ans Gitter übertragen. Daß beim Europium gemäß der geringen Linienbreite nur eine sehr geringe Wechselwirkung mit dem Gitter stattfindet, hat also gleichzeitig zur Folge, daß die Energie beim SE-Ion bleibt und von diesem wieder als Licht ausgestrahlt wird. K. H. HELLWEGE<sup>1</sup> konnte das Ergebnis seiner zahlreichen Einzeluntersuchungen in einer einzigen Figur zusammenfassen, welche den Gang der Wechselwirkung mit dem Gitter in der Reihe der SE wiedergibt: Linienbreite, Aufspaltungsgröße und Schwingungsüberlagerung sind ein Zeichen für Wechselwirkung, Fluoreszenz ein Zeichen fehlender Wechselwirkung. Die Kurve der ersten drei Eigenschaften hat die größten Werte bei den Endelementen, die kleinsten in der Mitte, die Fluoreszenzfähigkeit dagegen, wie es sein muß, ein Maximum in der Mitte und verschwindet an den Enden.

Eine interessante Anwendung hat TOMASCHEK<sup>2</sup> von den selbst in Lösung noch scharfen Europiumlinien gemacht, er benützte sie als Sonden zur Aufklärung der Struktur von Gläsern.

Weiter ist von Bedeutung, daß man durch die Festlegung der Ionen im Gitter aus der Richtungs- und Polarisationsabhängigkeit – Rückschlüsse auf das atomare Antennensystem (Dipol/Quadrupol, magnetischer Dipol) machen kann.

7. Neben den seltenen Erden gibt es noch eine zweite Gruppe von Salzen mit verhältnismäßig scharfen Linien, das sind die Salze der Eisenreihe und unter

ihnen wieder am auffälligsten die Chromsalze. Bei diesen gibt es Übergänge, die ohne Änderung der Hauptquantenzahl verlaufen, aber die betreffende Schale ist nicht mehr durch eine weitere Schale geschützt. So sind die Wirkungen der Nachbarn viel stärker und die Schwingungsüberlagerung gestaltet die Spektren reichlich undurchsichtig. Daß es solche Schwingungen sind, welche die stärksten Linien begleiten, sieht man an der großen Änderung, welche die Lage dieser Linien erfährt, wenn man zu schwerem Kristallwasser übergeht. In der Eisenreihe gibt es auch ein schönes Beispiel für ein ausgesprochenes Molekülspektrum im Kristallgitter, nämlich das bekannte Spektrum des Permanganations. Hier hat man wie bei gasförmigen Atomen richtige Schwingungsbanden, in gleichen Abständen, welche der Schwingung der vier Sauerstoffatome gegen das zentrale Manganion entsprechen. Auch beim Bichromat-, Chromat-, Manganat- und Vanadation sind solche Schwingungsspektren beobachtet worden (TELTOW)<sup>1</sup>.

Das schönste Molekülspektrum in festen Körpern liefert aber der Uranylkomplex  $\text{UO}_2^{++}$  in zahlreichen Salzen. Neben den klar als Schwingungen im  $\text{UO}_2^{++}$  zu erkennenden Wiederholungen gibt es noch eine Feinstruktur, die sich bei schwerem Kristallwasser stark ändert und die daher wohl einer Schwingung innerhalb eines Gebildes, das aus  $\text{UO}_2^{++}$  und dem umgebenden Wasser besteht, zuzuordnen ist. Die Schärfe dieser Linien spricht dafür, daß, wie man auch aus andern Gründen vermutet, bei oder vor Uran wieder eine Art seltene Erden unter Ausbau einer inneren unvollständigen Schale einsetzt. Aufklärung kann hier die Untersuchung der Salze der künstlichen Transurane bringen.

8. Bisher war nur von einheitlichen Kristallen die Rede. (Allerdings mußte aus technischen Gründen bereits das Spektrum des Permanganations in anderen Kristallen eingelagert untersucht werden, weil auch die dünnsten Kaliumpermanganatschichten noch zu stark absorbieren.) Außerordentlich mannigfaltig sind nun die Erscheinungen, wenn man Atome als kleine Verunreinigungen in fremde Gitter einlagert. Hier interessieren weniger die Spektren selbst, die, je nach der Art der eingelagerten Atome, einem der oben beschriebenen Typen angehören, als die Art ihrer Erzeugung. Bei diesen verdünnten Mischkristallen tritt nämlich in viel höherem Maß Fluoreszenz auf, d. h. die gleichartigen Atome in den reinen Kristallen wirken viel stärker im Sinn einer Zerstörung der Anregungsenergie. Diese «Resonanz» ist von der Löschung der Fluoreszenz freier Atome durch Stöße von andern Atomen her bekannt. Während reines Chromoxyd keinerlei Fluoreszenz zeigt, ist der Rubin, in welchem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  isomorph eingelagert ist, durch seine prachtvolle Fluoreszenz bekannt.

<sup>1</sup> K. H. HELLWEGE, Ann. Phys. 40, 529 (1941).

<sup>2</sup> R. TOMASCHEK, Erg. exakten Naturw. 20, 268 (1942).

<sup>1</sup> J. TELTOW, Z. phys. Chem. B 43 (1938, 1939).

Wenn das Leuchten längere Zeit nach der Anregung noch fortdauert, spricht man bekanntlich von *Phosphoreszenz*. Diese Erscheinung gehört als eine Eigenschaft der «Leuchtsteine» zu den am längsten bekannten Phänomenen der Lichterregung. Eine Aufklärung ist dadurch verzögert worden, weil man wegen ihres kräftigen Leuchtens zunächst sehr komplizierte Systeme, wie sie in den heutigen Leuchtfarben vorliegen, untersuchte und so zwar ein riesiges empirisches Material sammelte, das man aber nur schwer deuten konnte. Es ist das Verdienst von R. W. POHL<sup>1</sup> und seiner Schule, daß sie trotz der erschwerten Technik das Problem an ganz einfachen Systemen anpackten. Die einfachsten Stoffe sind wieder Alkalihalogenide, in denen aber nun ein kleiner Teil – einige Promille – der Alkaliionen durch einwertiges Thallium ersetzt ist. Neben den in fünf erwähnten Absorptionskontinua der Alkalihalogenide tritt nun eine neue dem Tl<sup>+</sup>-Ion zukommende Absorptionsbande auf. Einstrahlung von Licht beider Absorptionsgebiete ruft die Fluoreszenz dieser Tl-Bande hervor, und zwar mit einem von der Wellenlänge unabhängigen Wirkungsgrad von etwa 50%, d. h. für jedes zweite absorbierte Lichtquant wird ein Lichtquant der Tl-Bande emittiert. Daneben aber tritt mit viel kleinerer Quantenausbeute auch noch Phosphoreszenz dieser Bande auf, aber nur bei Einstrahlung in die Grundgitterabsorption. Durch diese Einstrahlung entstehen offenbar langlebige angeregte Zustände, deren Absorptionsspektrum im langwelligen Spektralgebiet nachweisbar ist. Diese Zustände gehen zunächst ohne Ausstrahlung in den oberen Zustand des Tl-Ions über und von da unter Lichtausstrahlung in den Grundzustand. Strahlt man Licht von einer in das Absorptionsspektrum des angeregten Zustands fallenden Wellenlänge ein, so wird dieser Übergang beschleunigt, der Phosphor wird «ausgeleuchtet». Offenbar kommt durch diese Absorption ein höherer, aber kurzebiger Anregungszu-

stand heraus, von dem der Übergang wieder in den oberen Zustand des Tl<sup>+</sup>-Ions führt. Die Anregung des Leuchtens durch Absorption im Kontinuum der Grundsubstanz ist für alle Phosphore kennzeichnend; daß diese Absorption zu einem angeregten Zustand des Aktivatoratoms führt, ist nach dem Schema der Abbildung nicht verwunderlich, da ja das angehobene Elektron zu allen Gitterbausteinen gleichermaßen gehört. Die dabei zutage tretende, nicht mechanisch zu beschreibende Energiefortleitung zum Aktivatoratom ist vielleicht eine weitere grundlegende Quantenscheinung, die mit den allgemeinen Prinzipien der Quantenmechanik durchaus im Einklang steht und vielleicht neue Erklärungsmöglichkeiten bisher rätselhafter biologischer Vorgänge liefert.

Wegen der praktischen Anwendungsmöglichkeiten für Leuchtschirme aller Art, ist ein ungeheures empirisches Material über kompliziertere Phosphore, z. B. Zinksilikat mit Mn als Aktivator, Zinksulfid mit den verschiedensten Fremdatomen, gesammelt. Diese Untersuchungen mußten für technische Zwecke durchgeführt werden, für die wissenschaftliche Aufklärung der Vorgänge sind sie aber zu verwickelt gebaut.

9. Wenn man das ganze Gebiet überschaut, so kann man sagen, daß man auch die Kristallspektren als die kompliziertesten aller Spektren in ihren wesentlichen Zügen zu verstehen gelernt hat und es darf vielleicht erwähnt werden, daß diese Arbeiten, die kaum je eine technische Bedeutung haben werden, wohl aber erkenntnismäßigen Gewinn darstellen, zu einem großen Teil in den beiden Göttinger Instituten durchgeführt wurden, zu einer Zeit, da man eine physikalische Arbeit in weiten Teilen der Welt nach der Zahl der Menschen, die man damit töten kann, wertete und noch wertet.

#### Summary

Coloured crystals absorb light in narrow spectral regions. In recent years it has been possible to discover the structure of such crystals by means of absorption lines.

<sup>1</sup> R. W. POHL, *Einführung in die Optik* (Springer, Berlin 1940), S. 275.

## Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. — Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. — The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

### Basische Salze organischer Säuren mit Schichtenstruktur

Die Ergebnisse unserer Arbeiten über basische Salze zweiwertiger Metalle<sup>1</sup> ließen vermuten, daß analoge Verbindungen mit Schichtenstruktur auch mit größeren organischen Anionen zu erhalten sein müßten. Wir haben deshalb im Herbst 1946 die Bearbeitung dieser Frage aufgenommen und zunächst die Möglichkeit der Bildung basischer Zinksalze, vor allem mit sauren Farbstoffen, geprüft.

Zu ihrer Herstellung bedienten wir uns der Methode der unvollständigen Fällung von Mischungen von Zinksalzen und Natriumsalzen der Farbstoffe. Orientierende Versuche zeigten, daß die verschiedensten sauren Farbstoffe, aber auch andere schwache organische Säuren leicht zu den gesuchten Verbindungen führen, vorausgesetzt, daß ihre Zinksalze in Wasser löslich sind. Die gleichen Verbindungen bilden sich auch, und zwar sehr rasch, wenn amorphes oder  $\alpha$ -Zinkhydroxyd mit einer wässrigen Lösung der organischen Verbindung versetzt wird. Wir beschränkten uns bei den eingehenderen Versuchen auf einige Vertreter typischer Farbstoffklassen, vor allem auf Naphtholgelb S, einen Nitrofarbstoff, Erioflavin, einen Azofarbstoff, Erioglaucin und Helvetiablau, zwei Triphenylmethanfarbstoffe, ferner Pikrinsäure und p-Nitrophenol.

Die chemische Untersuchung ergab, daß sich diese basischen Salze organischer Säuren mit großem Anion analog denjenigen der einfachen Mineralsäuren verhalten. Bei ungenügendem Gehalt der Mischung an organischer Säure bildet sich neben dem basischen Salz dieser auch dasjenige der Mineralsäure. Aus derartigen Versuchen ließen sich Anhaltspunkte über die Beständigkeit dieser Verbindungen gewinnen, und es ergab sich, daß basisches Sulfat beständiger ist als die untersuchten basischen Salze organischer Säuren, diese aber beständiger als basisches Chlorid und Nitrat. Die frisch gefällten Produkte können variable Zusammensetzung haben, die beim Altern entstehenden Verbindungen scheinen konstant zusammengesetzt zu sein.

Die Röntgendiagramme der ersten Fällungsprodukte sind sehr linienarm. Ursprünglich erhielten wir Diagramme, die nur Prismenreflexe zeigten wie  $\alpha$ -Zinkhydroxyd<sup>2</sup>. Mit einer neuen, vollkommenen Röntgeneinrichtung ergab sich, daß bei genügendem Gehalt der Lösung an organischer Verbindung auch schon die Primärprodukte stark verbreiterte Basisreflexe 1. und 2. Ordnung aufweisen. Beim Altern bei Zimmertemperatur und rascher bei erhöhter Temperatur entstehen Produkte, die mehrere Ordnungen von ziemlich scharfen Basisreflexen geben. Diese Verbindungen gehören also zu den, bei basischen Salzen verschiedentlich beobachteten, unvollkommen kristallisierten Stoffen, bei denen

die Hydroxydschichten geordnet und mit konstantem Abstand, aber parallel gegeneinander verschoben zusammengelagert sind und zwischen den Schichten unvollkommen geordnet Zink- und Anionen eingeschoben sind<sup>1</sup>.

Mit Naphtholgelb erhielten wir bei kleinem Gehalt ein Produkt mit einem Schichtenabstand von 16,1 Å, bei höherem ein zweites mit einem Schichtenabstand von 19,5 Å. Durch längeres Auswaschen mit Wasser geht das zweite in das erstere über. Unter dem Elektronenmikroskop zeigen diese Produkte sehr dünne, jedoch relativ ausgedehnte, unregelmäßige Plättchen, die einen treppenartigen Aufbau aus noch dünnern Schichtpaketen erkennen lassen (Abb. 1).



Abb. 1. Plättchenförmiges basisches Zn-Naphtholgelb.

Bei sehr langem Altern, vor allem bei erhöhter Temperatur, unter naphtholgelbhältiger Lösung wandeln sich die Plättchen in bandförmige Kristalle um, die leicht faserig aufspalten (Abb. 2). Unter geeigneten Be-



Abb. 2. Bandförmiges basisches Zn-Naphtholgelb. (Die weißen ovalen Körner sind Verunreinigungen von Zinksilikat.)

dingungen können diese Bänder bis zu 1 cm lang werden. Das Röntgendiagramm dieser Form weist neben Basis- und Prismen- auch Pyramidenreflexe auf, d. h. die Kristalle sind weitgehend geordnet; der Schichtenabstand ist ungefähr gleich (vgl. Tabelle) dem der unvollkommen geordneten Form.

<sup>1</sup> Vgl. z. B. W. FEITKNECHT und H. WEIDMANN, Helv. chim. acta 26, 1560, 1564, 1911 (1943).

<sup>2</sup> W. FEITKNECHT, Helv. chim. acta 21, 766 (1938).

1 W. FEITKNECHT, Koll. Z. 92, 257 (1940); 93, 66 (1940).

Von den übrigen basischen Farbstoffsalzen haben wir bis jetzt nur Produkte erhalten, welche nur Basis- und Prismenreflexe geben. Das basische Pikrat geht rasch, das basische p-Nitrophenolat langsamer in eine Form mit mikroskopisch sichtbaren, plättchenförmigen Kriställchen über.

Auch bei einer Reihe weiterer zweiwertiger Metalle, nämlich bei Cd, Co, Ni, Mg und Ca, konnten wir die Bildung basischer Farbstoffsalze mit Doppelschichten-gitter feststellen, und zwar bei den vier ersten mit Naphtholgelb, bei Calcium mit Erioglaucin. Die frisch hergestellten Produkte sind sehr unvollkommen geordnet und zeigen neben Prismen- nur die beiden ersten Ord-nungen der verbreiterten Basisreflexe. Die Cadmium-verbindung wandelt sich rasch in eine mikrokristalline blätterige Form um.

Verbindung	Schichten-abstand Å
Zn-p-Nitrophenol . . . . .	14,9
Zn-Pikrinsäure . . . . .	18,2
Zn-Naphtholgelb (farbstoffärmer Verbin-dung) . . . . .	16,1
Zn-Naphtholgelb (farbstoffreichere Verbin-dung, plättchenförmig) . . . . .	19,5
Zn-Naphtholgelb (bandförmige Kristalle) . .	19,4
Zn-Erioflavin . . . . .	20,8
Zn-Helvetiablau . . . . .	27,1
Zn-Erioglaucin . . . . .	27,2
Cd-Naphtholgelb . . . . .	16,8

In der Tabelle sind für eine Reihe solcher Verbindungen die von uns erhaltenen Schichtenabstände zusammengestellt.

MAC EWAN<sup>1</sup> hat kürzlich festgestellt, daß die Tonmineralien Montmorillonit und Halloysit organische Flüssigkeiten, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Nitrokörper usw., in die Zwischenschichten unter Erhöhung des Schichtenabstandes einlagern können. Von uns anlässlich eines Zusammentreffens auf die basischen Farbstoffsalze aufmerksam gemacht, hat er gemeinsam mit TALIBUDEEN die Einlagerung von Alkoholen und Nitrilen auch bei solchen, d. h. vor allem bei der Naphtholgelbverbindung, untersucht. Sie erhielten neben einem Produkt mit einem Schichtenabstand von 19,6 Å, das unserer 19,5-Å-Verbindung entspricht, ein weiteres farbstoffreicheres mit einem Schichtenabstand von 24,4 Å<sup>2</sup>.

Es fällt auf, daß die Schichtenabstände der basischen Salze der großionigen organischen Säuren beträchtlich größer sind als bei den Hydroxysalzen der Mineralsäuren, wo der größte bis jetzt beobachtete 10,7 Å beträgt. Da die eingebauten organischen Anionen alle flächenförmig sind, kann diese große Schichtaufweitung nur so zustande kommen, daß sie entweder mehr oder weniger senkrecht zu den Hydroxydschichten stehen oder daß mehrere Lagen flach eingebaut sind. Das letztere scheint auf Grund theoretischer Überlegungen wahrscheinlicher. Dafür spricht auch, daß beim Naphtholgelb drei verschiedene Verbindungen mit ganz bestimmtem Abstand erhalten werden können. Mit den

Dimensionen des Naphtholgelbs ist die Annahme verträglich, daß in der Verbindung mit 16,1 Å Schichtenabstand 3, mit 19,5 Å 4 und mit 24,4 Å evtl. 5 Lagen zwischen die Hydroxydschichten eingelagert sind. Auch MAC EWAN und TALIBUDEEN nehmen für ihre 19,6-Å-Verbindung einen derartigen Bau mit 4 Naphtholgelblagen an.

Der Firma J. R. Geigy AG. in Basel sind wir für Überlassung einer Reihe von Farbstoffpräparaten sowie für die Durchführung von Analysen zu großem Dank verpflichtet.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden durch Zuwendungen aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes ermöglicht.

W. FEITKNECHT und H. BÜRKI

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, den 17. November 1948.

### Summary

It is shown that organic acids with flat molecules can form with bivalent metals basic salts with double layer structures; they are often incompletely crystallized.

### Über den Einfluß von langsamem Kathodenstrahlen auf einzellige Lebewesen

Treffen Röntgenstrahlen auf Atome oder Moleküle, so werden je nach der Härte der Strahlen mehr Compton- oder mehr Photoelektronen ausgelöst, die ihrerseits ihre Energie wieder in mehreren Stufen umwandeln, bis sie schließlich in Wärme übergegangen ist. Spielt sich der Vorgang in einem Gas ab, so weiß man, daß diese Compton- und Photoelektronen ihrerseits wieder ionisieren können, und bei genügend großer Energie können auch die Sekundärelektronen dies nochmals tun.

Bei den folgenden quantitativen Überlegungen stellen wir uns auf den Standpunkt, daß Ionisationen als primäre Ursache der biologischen Wirkung anzusehen seien und daß es möglich sei, die eingangs geschilderten Verhältnisse bei Gasen auch auf die rund 1000mal dichteren biologischen Medien zu übertragen.

Die Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ist nach dem eingangs Gesagten eine indirekte Methode. Etwas übersichtlicher werden die Verhältnisse, wenn man die Bestrahlung direkt mit Elektronen vornimmt, deren Geschwindigkeit man nach Belieben durch Veränderung der Beschleunigungsspannung variieren kann.

Um zu übersichtlichen quantitativen Aussagen zu gelangen, nehmen wir vorerst ein kugelförmiges Zellmodell mit dem Radius  $r_1$  an, das im Sinne der Treffertheorie der biologischen Strahlenwirkung einen empfindlichen Bereich<sup>1</sup> aufweist, der ebenfalls kugelförmig und konzentrisch im Innern der Zelle liegen soll und den Radius  $r_2$  besitzt.

W. Moos hat nun zuerst folgende qualitative Überlegung angestellt: Trifft ein langsames Elektron auf dieses Zellmodell, so wird es nach einem weiter unten

<sup>1</sup> Ein solcher empfindlicher Bereich kann einfach oder unterteilt sein, und es wird heute angenommen, daß in vielen Fällen der empfindliche Bereich von der Größe der biologischen Moleküle ist und daß z. B. ein bestimmter Prozentsatz solcher Bereiche getroffen werden muß, um einen biologischen Effekt zu beobachten<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> Näheres hierüber siehe bei N. W. TIMOFFEFF-RESOVSKI und K. G. ZIMMER, *Das Trefferprinzip in der Biologie* (Verlag Hirzel, Leipzig 1947).

<sup>1</sup> D. M. C. MAC EWAN, Trans. Farad. Soc. 44, 349 (1948).

<sup>2</sup> D. M. C. MAC EWAN und O. TALIBUDEEN, Nature 163, 177 (1949). Die beiden Autoren haben uns in verdankenswerter Weise Einsicht in ihr Manuskript vor dessen Publikation gewährt.

angeführten Gesetz viele Sekundärelektronen pro Weglängeneinheit auslösen. Wegen der kleinen Reichweite dringt es jedoch nicht bis zum empfindlichen Bereich vor und erzeugt keine Wirkung. Bei größerer Geschwindigkeit dringen jedoch Primärelektronen in den Bereich ein, und die Wirkung nimmt stark zu, bis der ganze empfindliche Bereich durchstrahlt ist, trotzdem die Zahl der Ionisationen pro Weglängeneinheit mit zunehmender Geschwindigkeit der Primärelektronen abnimmt. Bei noch weiterer Steigerung der Geschwindigkeit nimmt die Ionisationsdichte noch weiter ab, während das durchstrahlte Volumen konstant bleibt, da ja nun die ganze Zelle oder wenigstens der empfindliche Bereich von den schnellen Elektronen durchquert wird. Im Grenzfall sehr hoher Elektronengeschwindigkeiten strebt die Ionisationsdichte und damit die Wirkung asymptotisch nach 0.

Um diese Vorstellungen in einer mehr quantitativen Weise zu formulieren, benutzen wir die Reichweitenformel

$$R = \frac{1}{\varrho} \cdot 0,05 \cdot U^{1,68} \cdot 10^4 \text{ cm}, \quad (1)$$

die sich aus den in der Literatur mitgeteilten Daten für Beschleunigungsspannungen  $U$  von 1...10 kV ableiten lässt<sup>1</sup>.  $\varrho$  bedeutet die Dichte.

Bei der Erzeugung eines Ionenpaares verliert das Primärelektron im Mittel eine Energie von 32,2 eV. Auf seiner ganzen Reichweite  $R$  erzeugt deshalb ein Elektron  $(U/32,2) \cdot 10^3$  Ionenpaare und auf einen Zentimeter Weglänge umgerechnet demnach im Mittel

$$\nu = \frac{U \cdot 10^3}{32,2 R} = \frac{6,2 \cdot 10^6}{U^{0,68}} \text{ Ionenpaare} \quad (2)$$

Es sei  $n$  die Anzahl der auf einen Quadratzentimeter pro Zeitseinheit auftreffenden Elektronen. Jedes dieser Elektronen erzeugt pro cm Bahnlänge  $\nu$  Ionenpaare. In einem Kubikzentimeter werden demnach  $n \cdot \nu$  Ionenpaare erzeugt, eine Größe, die von der Beschleunigungsspannung  $U$  abhängt. Je nach der Reichweite bzw. Geschwindigkeit des einfallenden Primärelektrons wird nun ein mehr oder weniger großer Anteil des empfindlichen Bereichs durchstrahlt. Dieser Volumenanteil  $v(R)$  lässt sich als Funktion der Reichweite ausrechnen. Für das konzentrische Kugelmodell erhält man durch eine einfache Integration eine Funktion vom Typ der Abb. 1.

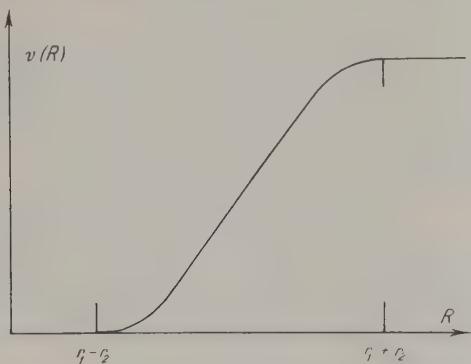


Abb. 1.

Trägt man auf der Abszissenachse statt der Reichweite  $R$  die Beschleunigungsspannung  $U$  auf und multipliziert nun die so erhaltene Funktion  $v(U)$  noch mit der ebenfalls von der Beschleunigungsspannung abhängigen räumlichen Ionisationsdichte  $n \nu$ , so erhält man eine Funktion  $T(U)$ , von der wir annehmen, daß sie bis auf einen konstanten Faktor (Trefferwahrscheinlichkeit) ein Maß für die Strahlenschädigung darstelle.

Eine Anzahl solcher Schädigungskurven  $T(U)$  sind in Abb. 2 für verschiedene Verhältnisse  $r_2/r_1$  eingezzeichnet, wobei  $r_1$  zu  $0,25 \cdot 10^{-4}$  cm angenommen wurde.

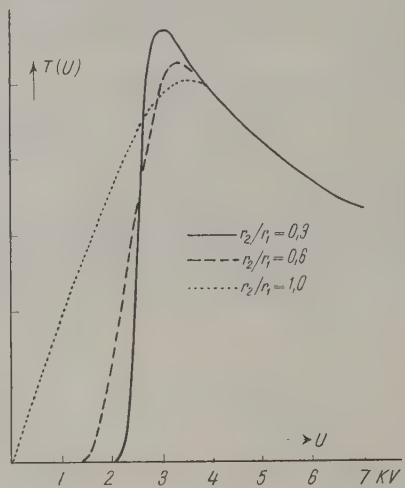


Abb. 2.

W. Moos hat nun an *Bacillus pyocyanus* Versuche mit langsamten Elektronen von 2 bis 10 kV angestellt, deren Resultate die Kurven von Abb. 3 wiedergeben.

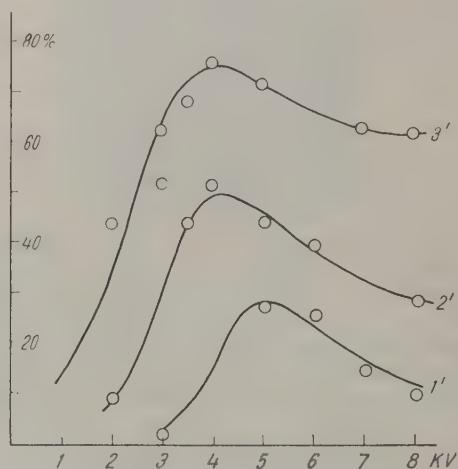


Abb. 3. Schädigung von *Bacillus pyocyanus* durch Kathodenstrahlen. Elektronenstrahlldichte  $7,9 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ , Expositionzeiten 1,2 und 3 Minuten.

Die Stromdichte des Primärstrahls wurde konstant auf  $7,9 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  gehalten. Als Abszisse ist die Beschleunigungsspannung  $U$  in Kilovolt, als Ordinate die Schädigung in Prozent aufgetragen. Als geschädigt gelten solche Individuen, die auf einer Agarplatte keine Kolonien mehr bilden. Die einzelnen Kurven entsprechen Expositionzeiten von 1,2 und 3 Minuten.

Wie zu erwarten, zeigen auch die experimentellen Kurven ein Maximum. Ob die Kurven wirklich durch den Koordinatenursprung laufen, läßt sich nicht mit Sicherheit feststellen. Nun entspricht ja auch das Kugelmodell nicht der Gestalt der Bakterien, die im Falle von *Bacillus pyocyanus* ein Stäbchen von  $0,5 \mu$  Durchmesser und  $2 \dots 3 \mu$  Länge darstellt. Auch bei einem Stabmodell lassen sich analoge Rechnungen wie beim Kugelmodell ausführen. Der Tatsache, daß die Stäbchen alle möglichen Lagen im Raum einnehmen können, kann man angenehrt dadurch Rechnung tragen, daß

<sup>1</sup> D. E. LEA, *Actions of radiations on living cells* (Cambridge University Press, 1946).

man annimmt, daß die Hälfte der Stäbchen von der Seite und die andere Hälfte in der Längsrichtung durchstrahlt werde. Man kommt so zu Schädigungskurven, die einen mehr S-förmigen Anstieg auch für relativ große Werte  $r_2/r_1$  zeigen. Die Lage des Maximums wird gegenüber derjenigen beim Kugelmodell nur wenig verschoben, liegt etwa zwischen 3 und 4 kV und stimmt nicht allzu schlecht mit dem experimentell ermittelten Wert von ca. 4 kV überein. Das Verhältnis  $r_2/r_1$  dürfte etwa gleich oder eher größer als 0,6 sein.

Ähnliche Versuche wie die unserigen wurden schon von HASKINS<sup>1</sup> an Pilzsporen ausgeführt. Trägt man seine Meßpunkte in analoger Weise auf, so erhält man die Kurven von Abb. 4. Sie zeigen im wesentlichen einen

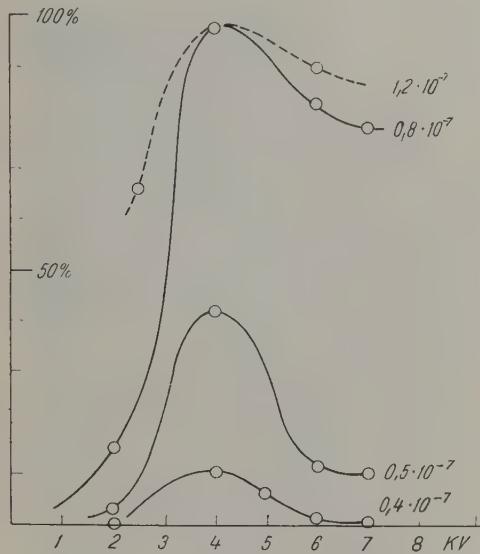


Abb. 4. Schädigung von Pilzsporen durch Kathodenstrahlen nach HASKINS. Die an die Kurven angeschriebenen Zahlen bedeuten die auf den Quadratzentimeter des Präparats auftreffende Ladung in Coulomb.

ähnlichen Verlauf wie die unserigen, nur daß der steile Anstieg, der erst bei ca. 2 kV einsetzt, darauf hindeutet, daß der empfindliche Bereich wesentlich kleiner ist als die ganze Zelle. Merkwürdigerweise liegt das Maximum der Schädigungskurven ungefähr bei derselben Spannung wie bei unseren Messungen, trotzdem die Durchmesser der Pilzsporen – es handelt sich um *Aspergillus niger* oder *Penicillium* – bedeutend größer sind ( $2 \dots 10 \mu$ ).

Von großem Interesse ist ein Vergleich der bei Kathoden- und Röntgenstrahlen benötigten Halbwertsdosen. Der eine von uns<sup>2</sup> hat mit demselben Material, *Bacillus pyocyanus*, ähnliche Versuche mit sehr weichen Röntgenstrahlen bis zu 4 kV unternommen. Dabei ergaben sich Halbwertsdosen in der Größenordnung von 100 r. Kennt man die Stromdichte des Elektronenbündels, so kann man auf Grund der Gleichungen (1) und (2) auch für Kathodenstrahlen eine Dosis angeben. Bei einem Elektronenstrom von  $7,9 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  und einer Spannung von 4 kV erhält man so eine Dosisleistung von  $74,3 \cdot 10^4 \text{ r pro sec}$ . Unter diesen Bedingungen wird bei den vorliegenden Versuchen die Halbwertsdosis bei etwa 1,8 Minuten erreicht, was einer H.W.D. von  $74,3 \cdot 1,8 \cdot 60 \cdot 10^4 = 8,0 \cdot 10^7 \text{ r}$  entspricht. D.h. die H.W.D. ist bei Kathodenstrahlen rund  $10^6$ mal größer als bei weichen Röntgenstrahlen. Dieses bemerkenswerte Re-

sultat dürfte wohl teilweise seine Erklärung darin finden, daß bei den Versuchen mit Kathodenstrahlen die Versuchsobjekte, auch wenn sie überleben<sup>1</sup>, eine starke Austrocknung erfahren. Daß das Wasser eine wichtige Rolle bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Gewebe spielt, ist bekannt<sup>2,3</sup>.

Da Versuche mit langsamem Kathodenstrahlen bis zu 10 kV niemals in Luft, sondern nur im Hochvakuum durchgeführt werden können, wäre es von großem Interesse, Parallelversuche mit Röntgenstrahlen ebenfalls im Vakuum durchzuführen, weil dann der Einfluß der Austrocknung in beiden Fällen dieselbe wäre.

V. HARDUNG und W. Moos

Freiburg i. Ü., den 2. November 1948.

#### Summary

This paper deals with the influence of low-velocity cathode rays on microbes and spores of fungi. It can be deduced theoretically from ionisation data that the rate of decay shows a maximum in the vicinity of 4 kV, if the cell to be treated is of spherical shape with a diameter of  $0.5 \mu\text{m}$ . This result is not very much altered, if we account for the cylindrical shape in an approximate manner. It is in fair agreement with the experimental results obtained on *Bac. pyocyanus*. The 50 p. c. dose has the very high value of  $8.0 \cdot 10^7 \mu\text{g}$  compared with a dose of the order of magnitude of about  $10^2 \mu\text{g}$  obtained with soft x-rays from 3 to 4 kV.

<sup>1</sup> Ein Teil der Versuchsobjekte wird, wie zu erwarten, schon durch den Aufenthalt im Vakuum geschädigt, was natürlich bei den Versuchen berücksichtigt wurde.

<sup>2</sup> Handbuch der gesamten Strahlenheilkunde, herausgegeben von Prof. P. LAZARUS (Bergmann, München), Bd. 2 (1931), S. 16.

<sup>3</sup> W. MINDER und A. LIECHTI, Exper. 1, 298 (1945).

#### Chlorophyll in den Bastfasern von *Linum usitatissimum L.*

In der Flachsliteratur finden sich u. W. bis 1946 keine Angaben über das Vorkommen von Faserchlorophyll<sup>1</sup>. Es wurde von SCHOCH und HUBER<sup>2</sup> erwähnt, und zwar für alle wachsenden Teile der Bastfasern.

Es handelt sich um die Sorte *Hercules Svalöf* von GEMBLOUX (Ernte 1944), die uns in freundlicher Weise durch Herrn Dir. Dr. R. KOBLET von der Eidg. Landw. Versuchsanstalt, Zürich-Oerlikon, zur Verfügung gestellt wurde: Aussaat 1945–1948 in St. Gallen auf lehmigem, mäßig gedüngtem Boden, Reihenabstände 15 cm., Saatdichte ziemlich groß. Bei Aussaat am 22. April und 20. Mai 1948 erreichten die Stengel Höhen von 90–110 cm (Verzweigung bei etwa 70 cm); die Saat vom 24. Juni blieb niedriger und blühte im August und September. Durchmesser in Stengelmitte maximal etwas mehr als 4 mm. Aus jüngeren Stengelteilen kann man die Fasern leicht (teilweise) herausziehen (vgl. SCHOCH<sup>3</sup>). An solchen Fasern beobachteten wir, daß beide Enden dünnwandig sind, mit Zunahme der Wanddicke gegen die Fasermitte hin. Handschnitte lassen die

<sup>1</sup> T. TAMMES, Natuurkund. Verhandel. Holland. Maatsch. Wetensch. III. 6, 4. Stuk (1907). – F. TOBLER, a) Der Flachs als Faser- und Ölplant (Berlin 1928), b) Die mechanischen Elemente und das mechanische System. Hb. Pflanzenanatomie I. 4 (1939). – Referate über Flachsliteratur aus: a) Ber. wiss. Biologie 1–61 (1926–1943); b) Faserforschung 12–16 (1939–1942); c) J. Textile Institute Manchester (1939–1948).

<sup>2</sup> H. SCHOCH-BODMER und P. HUBER, Verh. Schweiz. Nat. Ges. 126, 148 (1946).

<sup>3</sup> H. SCHOCH-BODMER, Ber. Schweiz. bot. Ges. 55, 314 (1945).

<sup>1</sup> C. P. HASKINS, J. Applied Phys. 9, 553 (1938).

<sup>2</sup> V. HARDUNG, Helv. physica acta 18, 45 (1944).

Chlorophyllkörper der Fasern *in situ* erkennen. Bei älteren Stengeln löst man die Rinde bis zum Kambium ab und legt die Faserenden durch Auseinanderzerren der Rinde frei.

Schon in Pflanzen von 3 cm Länge (Hypokotyle) sind die Chloroplasten mehr oder weniger über den ganzen Faserinhalt verteilt und bis in Faserspitzen von  $5\text{ }\mu$  Durchmesser hinein sichtbar; besonders deutlich treten sie in den Faseranschwellungen (vgl. SCHILLING<sup>1</sup>) in Erscheinung. Mit der Zunahme der Wanddicke ist Chlorophyll nur noch in Teilstücken der Fasern zu finden, zwischen denen Faserteile mit völlig verdickter Wandung und winzigem Lumen ohne Chlorophyll liegen. Es konnten aber noch bei Wanddurchmessern von  $15\text{ }\mu$  in Lumina von  $3\text{ }\mu$  Durchmesser Chloroplasten gefunden werden. Offenbar verhalten sich Teile des Faserinhalts wie getrennte Zellen, was vielleicht eine Folge der Vielkernigkeit der Flachsfaser ist (vgl. auch CELÂL<sup>2</sup>).

Bei 3 Monate altem Material erhielten wir Plasmolyse mit 1 Mol  $\text{KNO}_3$ ; im regenreichen Sommer 1948 konnten wir sogar 5 Monate alte, grüne Teilstücke von Faserinhalten aus Stengelmitte mit 1,5 Mol Rohrzuckerlösung plasmolysieren (diese Pflanzen trugen im September reife und unreife Früchte sowie Blüten). Benachbarte weiße Faserinhalte ließen sich dagegen nicht mehr plasmolysieren. – Mit einem Fluoreszenzmikroskop gelang es, die grünen Farbstoffträger einwandfrei als Chlorophyllkörper zu diagnostizieren. Wir danken Herrn Prof. Dr. A. FREY-WYSSLING vom Pflanzenphysiologischen Institut der ETH., Zürich, für die gütige Überlassung des Instruments.

Bei allen 4 Aussaaten des Sommers 1948 (April bis Juli) ließ sich noch Mitte September rotes Aufleuchten der grünen Körner beobachten, besonders schön in den Faseranschwellungen. Die Zellwände junger Fasern besitzen noch keine Eigenfluoreszenz; bei 4 Monate alten Pflanzen tritt sie nur zonenartig auf, so daß auch hier die Rotfluoreszenz des Chlorophylls deutlich feststellbar ist. Die lebenden Chloroplasten sind diskusförmig, mit Durchmessern von etwa  $1-2,5\text{ }\mu$  (Rindenchloroplasten  $5-7\text{ }\mu$ ); beim Absterben nehmen sie häufig eine zackige Umrißform an, und in alten Fasern verkleben sie gruppenweise zu grünen Agglomeraten, die aber immer noch rote Fluoreszenz zeigen.

Das Vorkommen von Stärkekörnern ist bekannt (TAMMES<sup>3</sup>), manche Faserteile scheinen dicht mit Chlorophyll- und Stärkekörnern angefüllt zu sein (Nachweis mit Jodchloralhydrat nach A. MEYER, 1883). In den chlorophyllfreien Teilen der Lumina fanden wir dagegen keine Stärke; sie kann aber auch in chlorophyllhaltigen verschwinden (wahrscheinlich in Zusammenhang mit der Witterung). – Der Chlorophyllgehalt erlaubt wohl einen Vergleich der Flachsfaser mit chlorophyllführenden Kollenchymzellen (vgl. TOBLER<sup>4</sup> über Kollenchym): beide Zelltypen sind zu einer bedeutenden Durchmesserzunahme befähigt; die Flachsfaser kann bekanntlich während ihrer ganzen Lebensdauer an Durchmesser zunehmen. Teilinhalte der Fasern bleiben samt den Chlorophyllkörpern, wie oben gezeigt wurde, 4–5 Monate am Leben. Das Chlorophyll dürfte für die Erzeugung osmotisch wirksamer Stoffe sowie bei der Bildung von Membransubstanz von Bedeutung sein. Das Verschwinden der Stärkekörper, namentlich in den Endstadien des Faserwachstums, läßt sich vielleicht folgendermaßen interpretieren: Die Stärke geht in lösliche Kohlehydrate über, die beim Aufbau der Wand-

schichten Verwendung finden, wobei die Stärkekörper bis aufs letzte aufgebraucht werden können.

HELEN SCHOCH-BODMER, P. HUBER und E. STEINMANN

St. Gallen und Zürich, den 3. Januar 1949.

### Summary

Chloroplasts were found in living fibres of flax-plants: in very young hypocotyls as well as in the middle and upper parts of four to five months old stems. They are disk-shaped, with diameters of about  $1-2,5\text{ }\mu$  and were identified by means of a fluorescence microscope. In young plants, they are spread all over the contents of the fibres and even penetrate into fibre tips of very small diameters ( $5\text{ }\mu$ ). Starch grains may occur in all fibres containing chlorophyll. In fibres of adult plants (wall diameter  $15\text{ }\mu$  and more) the green cell contents are restricted to small isolated parts of the fibre lumen, separated by tracts of dead material with a very narrow lumen. The green parts of these old fibres can still be plasmolysed.

The chloroplasts might play an important role in the increase of fibre diameter, in osmoregulation, and in the formation of wall material. The starch grains are probably changed into soluble carbohydrates, which contribute to the formation of the cellulose layers of the fibre walls.

### The Pore-Systems of the Desmidiaceæ<sup>1</sup>

Considerable attention has been paid by many algologists to the surface structures of the Desmidiaceæ. These structures may be divided into 3 groups: striæ,

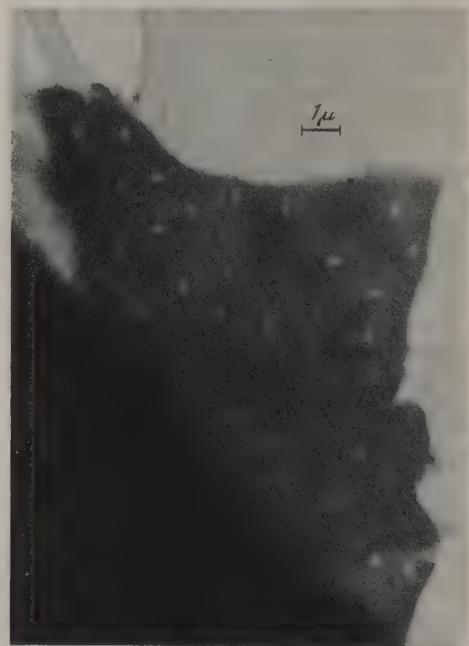


Fig. 1. – The pore-system of *Cosmarium tetraophthalmum* BRÉB.

granules, and the pore-system, which is connected with a gelatinous envelope in many species. The pore-system has been studied by many authors, particularly with the use of staining methods.

<sup>1</sup> A preliminary report.

<sup>1</sup> E. SCHILLING, Ber. Dtsch. bot. Ges. 39, 379 (1921).

<sup>2</sup> M. CELÂL, Ber. Dtsch. bot. Ges. 54, 372 (1936).

<sup>3</sup> T. TAMMES, I. c.

<sup>4</sup> F. TOBLER, I. c., b).

While studying these systems I used the electron microscope in the Institute of Physics of Charles University. The most important problem was the preparation of the materials. I have employed pure cultures of algae that have been concentrated by centrifugation in liquid media. The cells were freed from plastids and protoplasm by 24 hours immersion in sodium hypochlorite (Eau de Javelle). Emptied membranes were introduced into paraffin by means of an alcohol-xylene series and cut into small pieces. A water suspension of membrane fragments was obtained by reversing the procedure; this suspension was mounted on the films of the electron microscope.



Fig. 2. – The cell wall structure of *Closterium moniliferum* (BORY) EHRBG.

In this paper I am reporting the results of investigations on the species: *Cosmarium tetraphthalmum* BRÉB., *Cosmarium Botrytis* MENEGH., *Staurastrum muticum* BRÉB., *Closterium moniliferum* (BORY) EHRBG. (order Desmidiales) and *Mesotænium Endlicherianum* NAEG. (order Mesotæniales) which are as follows: The well-known pores of the species *Cosmarium tetraphthalmum* BRÉB. and *Cosmarium Botrytis* MENEGH. were measured and the diameter was determined to be  $0.1$  to  $0.2 \mu$ . In the species *Staurastrum muticum* BRÉB. pores of a diameter of  $0.1 \mu$  were discovered. In the species *Closterium moniliferum* (BORY) EHRBG. which was previously believed not to possess any structure whatever, an irregular striation was observed (the distance between separate striae was  $0.2$  to  $0.3 \mu$ ). Pores of uniform dimension were dispersed among the striae. No structure was observed in the species *Mesotænium Endlicherianum* NAEG. in agreement with earlier examinations of this species by means of the optical microscope.

Investigations on further species are being continued.

O. LHOITSKY

Institute of Plant Physiology, Charles University,  
Prague, November 10, 1948.

### Zusammenfassung

In dieser vorläufigen Mitteilung wird über die Untersuchung der Zellwandstrukturen bei einigen Algen der Gruppen Desmidiales und Mesotæniales berichtet. Sie wurden mit Hilfe des Elektronenmikroskops unternommen. Es wurden die Durchmesser der bekannten Poren bei *Cosmarium tetraphthalmum* BRÉB. und *Cosmarium Botrytis* MENEGH. festgestellt. Bei *Staurastrum muticum* BRÉB. ließ sich ein noch nicht bekanntes Poren-System ermitteln. Auch bei *Closterium moniliferum* (BORY) EHRBG. wurde eine bis jetzt unbekannte Zellwandstruktur gefunden.

### Über den Zusammenhang von Gehör und Vibrationssinn bei Vögeln

Seit den Untersuchungen von EWALD<sup>1</sup>, der in seinen Befunden eine wesentliche Stütze seiner Schallbildertheorie sah, ist bekannt, daß Vögel ohne Labyrinth auf Töne unter  $1000$  Hz mindestens ebenso deutliche Schreckreaktionen zeigen wie normale Kontrolltiere. Die Lokalisation dieser Sinnesleistung ist auch zahlreichen Nachuntersuchern nicht eindeutig gelungen, doch hat sich die Überzeugung durchgesetzt, daß es sich um einen Hautsinn handle. Da das Gehör bei Wirbeltieren an das Labyrinth gebunden ist<sup>2</sup>, muß die Aufnahme von mechanischen Schwingungen durch andere Organe als Vibrationssinn bezeichnet werden. Über die Beziehungen und Abgrenzungen beider Sinne bei Vögeln bestehen erhebliche Unklarheiten. Insbesondere ist noch in neuerer Zeit vermutet worden, daß bei Vögeln neben dem «echten» Gehör ein zweiter Mechanismus für den Empfang von Luftschall physiologisch bedeutsam sei (vgl. Zusammenfassung bei v. BUDDENBROCK<sup>3</sup>).

Um Gehör und Vibrationssinn gegeneinander abzugrenzen, wurden an einer größeren Anzahl von Singvögeln, in erster Linie Dompaffen (*Pyrrhula p. minor* BREHM), durch Dressur die Schwel len für Reaktionen auf mechanische Schwingungen ermittelt, und zwar an normalen Vögeln, an Vögeln nach Schädigung des Mittelohrs und an solchen, denen Cochlea und Lagena operativ entfernt worden waren.

Die Mittelwerte aus im einzelnen statistisch gesicherten Schwellenbestimmungen auf Luftschall an vier normalen Dompaffen zeigt Tab. I. Als Reiz dienten reine

Tabelle I  
Hörschwellen normaler Dompaffen

Frequenz (Hz)	Schalldruck (μbar)
100	$2,0 \cdot 10^{-1}$
200	$5,3 \cdot 10^{-2}$
400	$1,6 \cdot 10^{-2}$
800	$2,8 \cdot 10^{-3}$
1600	$2,6 \cdot 10^{-4}$
3200	$1,1 \cdot 10^{-4}$
6400	$7,3 \cdot 10^{-4}$
12800	*

\* Bei dieser Frequenz wurden Dressuren durchgeführt, doch war eine einwandfreie Eichung der Anordnung auf Schalldruck nicht möglich. Die Schwellen lagen erheblich über der menschlichen.

<sup>1</sup> J. R. EWALD, *Physiologische Untersuchungen über das Endorgan des Nervus Octavus* (Wiesbaden 1892).

<sup>2</sup> K. v. FRISCH und H. STETTER, Z. vgl. Physiol. 25, 686 (1936).

<sup>3</sup> W. v. BUDDENBROCK, *Grundriß der vergleichenden Physiologie* (2. Auflage, Berlin 1937), Bd. 1.

Töne, die mittels Überlagerungssummen hergestellt und durch Lautsprecher übertragen wurden.

Diese Werte können mit der menschlichen Hörschwelle verglichen werden, wenn man sie auf das ungestört gedachte Schallfeld bezieht<sup>1</sup>. Es zeigt sich, daß die Vögel im Bereich der eigenen Stimme (für den Lockruf bestimmt zu 2800 Hz) ebenso empfindlich sind wie der Mensch. Für tiefe Töne (unter 800 Hz) ist die Empfindlichkeit um mehr als eine Größenordnung schlechter. Der Verlauf der Hörschwellenkurve steht in guter Übereinstimmung mit den qualitativen Angaben früherer Autoren<sup>2</sup>.

Schädigungen am Mittelohr setzten die Schwellen vorübergehend auf das 400–600fache herauf. Verlust des Trommelfells konnte rasch regeneriert werden, die endgültige Verschlechterung betrug in diesem Falle das 10–30fache. Ausschaltung auch der Columella ließ eine bleibende Schwellenerhöhung auf das 75–100fache zurück. Danach kann Knochenhören auch bei höheren Frequenzen physiologisch keine Rolle spielen. Das Mittelohr enthält den schalleitenden Apparat. Das Trommelfell hat eine Fläche von 1,9 mm<sup>2</sup>, das ovale Fenster von 0,06 mm<sup>2</sup>. Hieraus errechnet sich ein Übersetzungsverhältnis zur Anpassung des Luftschalles an den Widerstand des Innenohres von 30:1.

Acht Vögeln wurden nach Erteilung einer Schalldressur Cochlea und Lagena unter Schonung des Mittelohrs beiderseits exstirpiert. Nach Abklingen der unmittelbaren Operationsfolgen waren die Vögel in ihren Bewegungen bald wieder völlig normal (zum Unterschied von total labyrinthlosen Tieren). Die Dressurfähigkeit auf Luftschall war jedoch erloschen und kehrte auch nach insgesamt 25000 Versuchen mit Schall höchster Intensität (1–10  $\mu\text{bar}$ ) nicht wieder. Danach ist die Cochlea (mit Lagena) das ausschließliche physiologische Empfangsorgan für Luftschall.

Bei der Beobachtung ruhig sitzender oder im Einschlafen begriffener Vögel ließ sich die Wirkung intensiven Luftschalls (über 1  $\mu\text{bar}$ ) in der von früheren Autoren beschriebenen Weise an Schreckbewegungen feststellen. Das Optimum dieser Reaktionen lag bei 400 Hz. Daß mit den gleichen Reizen eine Dressur nicht gelang, beruhte auf der Bewegungsfreude der Versuchstiere, die einen Dressurreiz nicht von fortgesetzt auf sie einwirkenden indifferenten Reizen unterscheiden konnten.

Es gelang, gehörorganlose Vögel auf Körperschall, d. h. Vibrationen der Sitzstange, die auf die Tauchspule eines Lautsprechers aufgekittet war, zu dressieren. Die Amplituden der schwingenden Sitzstange ließen sich messen und durch Schwellenbestimmung der Vibrationssinn quantitativ untersuchen. In Tab. II sind die Mittelwerte aus den Messungen an sechs Domäpfaffen angegeben.

*Tabelle II*

Erschütterungsschwellen für Schwingungsweiten der Sitzstange

Frequenz (Hz)	Schwingungsweite (cm)
100	$2,08 \cdot 10^{-3}$
200	$1,46 \cdot 10^{-4}$
400	$7,37 \cdot 10^{-6}$
800	$4,53 \cdot 10^{-6}$
1600	$2,90 \cdot 10^{-5}$
3200	*

\* Bei 3200 Hz mieden die Vögel nach anfänglichem Dressurreiz die Anordnung, das Verhalten ist als Schmerzempfindung zu deuten.

Vergleicht man diese Werte mit der menschlichen Vibrationsschwelle<sup>3</sup>, die in ähnlicher Weise am Finger gemessen worden ist, so zeigt sich, daß das Optimum bei den Vögeln um zwei Oktaven höher liegt und die Empfindlichkeit um fast eine Größenordnung besser ist.

<sup>1</sup> L. J. SIVIAN und S. D. WHITE, J. Acoust. Soc. Amer. 4, 288 (1933).

<sup>2</sup> S. KNECHT, Z. vgl. Physiol. 27, 170 (1939).

<sup>3</sup> A. HUGONY, Z. Biol. 96, 548 (1935).

Die Unterschiedsempfindlichkeit des Vibrationssinnes wurde für Töne gleicher Intensität aber verschiedener Frequenz äußerst gering gefunden. Wirklich sicher konnten nur 100 von 800 Hz unterschieden werden. Die Unterscheidungsfähigkeit für Intensitäten war besser, doch gelang hier eine einwandfreie Bestimmung nicht.

Durch Impedanzmessung<sup>1</sup> ließ sich der von den Schwingungen erfaßte Körperteil ermitteln. Der von den Füßen her gemessene Schallwellenwiderstand eines 27,6 g schweren Vogels entsprach nur dem Massenwiderstand von 1–2 g. Die Schwingungen der Unterlage breiten sich danach nur bis in die Beine aus. Als Rezeptoren kommen die von HERBST entdeckten Tastkörperchen, die im Unterschenkel zu einem «Strang» zusammengefaßt sind, in Frage. SCHILDMACHER<sup>2</sup> hat nachgewiesen, daß nur Bewegungen des M. flexor digitorum profundus die Körperchen des Stranges deformieren können. Dieser Muskel versorgt die Endphalangen der Zehen, ist also besonders geeignet, Schwingungen der Unterlage zu übertragen. Die mechanischen Eigenschaften des Organs scheinen die Wahrnehmung von qualitativen Reizunterschieden kaum zu gestatten.

Da sich überall im Körper verteilt, vor allem auch an den Federbälgen einzelne HERBSTSche Körperchen finden, wird man die Empfindung sehr intensiven Luftschalls auf diese zurückführen. Physiologisch ist dieser Anteil des Vibrationssinnes bedeutungslos. Die beiden Sinne, die den Vögeln zur Aufnahme mechanischer Schwingungen dienen, sind sowohl durch den Mechanismus der Reizübertragung, ihre quantitative wie ihre qualitative Leistungsfähigkeit wohl unterschieden. Auch die naheliegende Annahme, daß im Bereich der geringen Empfindlichkeit des Gehörs der Vibrationssinn einspringen könnte, bestätigt sich nicht. Vögel ohne Gehörorgan verlieren die vorher erteilte Schalldressur auch für niedere Frequenzen und zeigen nur noch ganz unspezifische Schreckreaktionen bei der Anwendung von Schalldrücken, die das 100fache der Hörschwelle in diesem Gebiet betragen.

Die biologische Bedeutung des Gehörs liegt in erster Linie in der Aufnahme arteigener und verwandter Laute, kaum dagegen in der Kontrolle der eigenen Lautäußerungen (für erwachsene Vögel). Gehörorganlose Vögel zeigten zunächst keinerlei Veränderungen in ihrer Lautproduktion. Erst nach 1–2 Jahren ließ sich bei einigen Tieren eine geringfügige Änderung des Locktones feststellen. Der Vibrationssinn dagegen wirkt alarmierend. Eine gehörorganlose Vogelmutter wurde mit seiner Hilfe über das bevorstehende Schlüpfen der Jungen unterrichtet. Geringste Erschütterungen des Bauers wecken schlafende Vögel. Für eine besondere Beteiligung des Vibrationssinnes beim Klettern und Hüpfen im Gebüsch spricht die Häufung der HERBSTschen Körperchen des Stranges bei Gebüschkletterern<sup>2</sup>.

Von hohem tierpsychologischen Interesse ist die Beobachtung, daß Vögel, denen eine Schalldressur erteilt worden war, nach Verlust des Gehörorgans und vergeblicher Prüfung mit Schall höchster Intensität bei Zuführung von Vibrationsreizen diese leicht, in den meisten Fällen überhaupt ohne neues Lernen, im Sinne der vorher erteilten Schalldressur beantworteten. Dabei ist eine vorhergehende (latente) Vibrationsdressur methodisch ausgeschlossen. Zur Erhärting dieses Befundes wurden Vögel auf ein einfaches optisches Signal bei sonst unveränderter Anordnung dressiert. Sodann wurde zu einem der beiden mechanischen Sinne übergewechselt (oder umgekehrt). Nach einer optischen Dressur erfolgte der Übergang zu einem mechanischen Reiz zwar etwas rascher (Lernzeit ausgedrückt als Zahl der zum Dresserfolg benötigten Reize) als bei einer Neudressur, betrug aber immer noch etwa  $\frac{2}{3}$  dieser Zeit, gegenüber  $\frac{1}{25}$  bei intramechanischem Dresserübergang (vgl. Tab. III).

<sup>1</sup> E. MEYER, Handb. d. Experimentalphysik Bd. 17/2, 150 (1934).

<sup>2</sup> H. SCHILDMACHER, J. Ornithol. 79, 374 (1931).

Tabelle III

«Lernzeit» (Zahl der Reize bis zum Dressurerfolg) für Erst- und Umdressuren bei akustischen, vibratorischen und optischen Reizen.

	a) Erstdressur				b) Umdressur			
	akustisch	vibratorisch	akustisch mit vibratorisch	optisch	extra-mechanisch	intramechanisch		
Anzahl der Versuchstiere	13	3	1	4	1	2	3	6
Mittelwerte der Lernzeiten	271	287	270	230		170		10

Deutlicher noch, als es die Zahlen der Tabelle angeben können, sprach das Verhalten der Versuchstiere im Dressurversuch für die Ähnlichkeit der Empfindung bei akustischen und vibratorischen Reizen. Bei «intramechanischem» Übergang wurde nach kurzem Zögern die Aufgabe mit dem neuen Reiz bewältigt. Bei «extra-mechanischem» Reizwechsel dagegen wurden die Versuchstiere völlig verwirrt und mußten die Aufgabe ganz von vorne lernen<sup>1</sup>.

J. SCHWARTZKOPFF

Zoologisches Institut der Universität Göttingen, den 10. November 1948.

#### Summary

Hearing and the vibration sense in birds have been analysed qualitatively and quantitatively. The minimum of the intensity threshold of hearing is at about 3,200 cycles p. sec., about the birds own voice. The birds sensibility is here like that of man.

The influence on threshold by damages of parts of the middle ear showed that bone conduction does not play any role in physiological hearing.

Extrication of both cochlea and lagena is followed by complete loss of hearing ability.

Birds have a well-developed sense of vibration. It is possible to train birds—after extirpation of the auditory sense organ—to react to vibrations of the sitting rot, from 100 to 3,200 cycles. The maximal sensibility to vibration is found at 800 cycles. Frequency discrimination is very low. The perception of vibration in birds takes place by the means of “Strang” of the “HERBST” sche Körperchen between tibia and fibula.

The present knowledges of the vibration sense explains former different results concerning the hearing of birds after extirpation of the whole labyrinth. Hearing and the sense of vibration are distinctly different senses also in birds. But some central connection seems to exist, because after successful training of one sense the task is solved also by the other without new learning.

<sup>1</sup> Eine ausführliche Darstellung der hier zusammengefaßten Ergebnisse erscheint in der Z. vergl. Physiol. 31 (1949).

#### Die Wirkung von Substanzen auf den Netzbau der Spinnen

Dank den Untersuchungen verschiedener Autoren in den beiden letzten Jahrzehnten sind unsere Kenntnisse vom normalen Verhalten der Spinnen beim Bau des Radnetzes und von der Struktur dieses Netztyps so weit fortgeschritten, daß es aussichtsreich erschien, die in diesen hochkomplexen Instinktbewegungen zusammenwirkenden Einzelfunktionen von der nervenphysiologischen Seite her experimentell zu analysieren. Da direkte operative Eingriffe in das Zentralnervensystem im Falle der Spinnen mit großen technischen Schwierigkeiten verbunden sind, wurden Beeinflussungen mittels neurotroper Substanzen versucht (PETERS). Solche Untersuchungen versprachen zugleich auch allgemeinere Beiträge zur vergleichenden Pharmakologie des Nervensystems zu liefern (WITT). Als Versuchstier diente die Radnetzspinne *Zilla litterata*. Auf Grund der Tatsache,

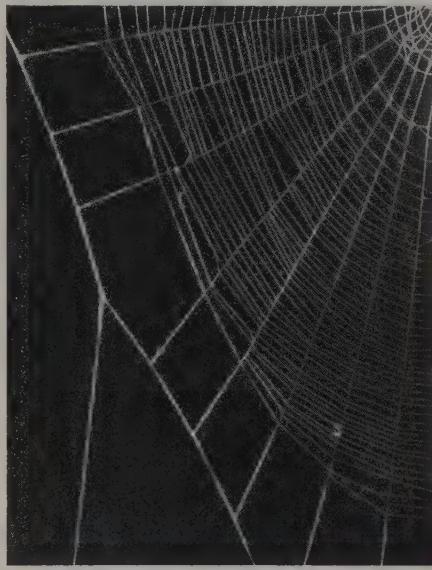


Abb.1. Ausschnitt aus dem normalen Netz einer *Zilla litterata*.

dass die Spinnen Wasser begierig aufzusaugen pflegen, gelang es, eine einfache quantitative Methode für die Dosierung auszuarbeiten, wobei die Beobachtung wertvoll war, daß man Zucker als Geschmackskorrigens verwenden kann. Untersucht wurden bis jetzt Pervitin, Cardiazol, Morphin, Coffein, Thyroxin, Strychnin und verwandte Verbindungen, Alkohol, Chloralhydrat und Veronal. Die verschiedenen untersuchten Substanzen unterschieden sich voneinander in ihrer Wirkung auf den Netzbau. Damit wurde ein pharmakologischer Test gefunden, der es gestattet, die beim Menschen teilweise nur subjektiv empfundenen Unterschiede in der Wirkung der Stoffe objektiv aufzuzeichnen und zu differenzieren. Somit besteht von der zoologischen Seite her die Hoffnung, die am Netzbau beteiligten Grundfunktionen weiter aufzuklären. Als Beispiel für diese Mitteilung wählen wir das Pervitin. Diese Substanz stört zunächst die Regelmäßigkeit in der Anordnung der Radialfäden. Besonders auffällig ist die Unregelmäßigkeit der konzentrischen Klebfäden. Die Gesetzmäßigkeit in der Anordnung derselben im normalen Netz wurde von PETERS<sup>1</sup> beschrieben. Die in der Abb. 2 zu beobach-

<sup>1</sup> H. M. PETERS, Z. Naturforsch. 2b, 227 (1947).

tenden Unregelmäßigkeiten fallen weit außerhalb der normalen Schwankungsbreite. Es wurde 10 verschiedenen *Zilla*-individuen 36 mal Pervitin gegeben. Dabei wurde 32 mal der charakteristische Effekt beobachtet. Zum Vergleich dienten die Normalnetze derselben Tiere vor und nach den Versuchen.

Gestört sind: 1. die Regelmäßigkeit der von der Peripherie nach dem Zentrum hin fortschreitenden Fadenabstände, 2. die Regelmäßigkeit ihres Kurvenverlaufes und 3. finden sich zahlreiche Verklebungen. Die beigefügten Abbildungen zeigen eindrucksvoll die Unterschiede.



Abb. 2. Ausschnitt aus einem Netz des gleichen Tieres nach Verabreichung eines Tropfens wässriger Pervitinlösung 1:100 (ca. 0,075 mg), etwa 6 Stunden vor dem Netzbau.

Die Beobachtung während des Netzbaues deutet darauf hin, daß die Störung nicht so sehr in einer Beeinträchtigung der Motorik als vielmehr im Sensorischen zu suchen ist. Die Klebfäden werden von außen nach innen in Rundgängen gezogen. Dabei bestimmt die Spinne vor der Anheftung von neuen Fäden die Abstände durch Tasten mit einem Bein nach dem jeweils letzten Umgang. Nach Pervitin scheint die Kontrolle an den bereits hergestellten Fäden stark herabgemindert. Wieweit überhaupt noch Tastreize in die Motorik der Spinne eingreifen, versuchen wir mit Hilfe der Filmanalyse zu klären.

H. M. PETERS und P. N. WITT

Zoologisches Institut und Pharmakologisches Institut der Universität Tübingen, den 26. November 1948.

#### Summary

The cobweb of geometrical spiders enables us to examine the effect of substances on instinct movements of animals. It seems possible to separate the different fundamental functions co-operating in the production of the cobweb by experiment. The effect of Pervitin, mentioned in this report, is characterized by a considerable disturbance of the regular arrangement of the concentric sticky threads.

#### Schallreaktionen bei Nachtfaltern

An zahlreichen Vertretern der Noctuiden und Geometriden sind eindeutige Schallreaktionen zu beobachten, wenn sie von Schallwellen des Frequenzbereiches von etwa 10 000 bis 200 000 Hz getroffen werden. Die niedrigste Schwelle scheint bei etwa 40 000–80 000 Hz zu liegen. Die Reaktionen selbst sind sofortige Fluchtbewegungen oder Totstellreflexe und äußern sich verschieden, je nachdem, in welchem Zustand sich das Tier befindet, wie schon EGGLERS beobachteten konnte. Im Fliegen führen die Tiere entweder eine sofortige seitliche Ausweichbewegung unter Beschleunigung des Fluges aus oder sie stoppen den Flug sofort ab, lassen sich fallen und verkriechen sich. Das kriechende Tier fliegt entweder sofort auf oder stoppt momentan jede Bewegung ab und duckt sich. Das sitzende Tier läuft entweder fort oder unterbricht die vor einem etwaigen Abflug erfolgenden zitternden «Anheizbewegungen» der Flügel. Im Schlafzustand sind die Tiere auch durch größte Schallintensitäten nicht zu wecken; trifft sie der Schall dagegen vor dem Einschlafen, so erfolgt ruckartiges Zurücklegen der Flügel und der Fühler bis zur völligen Schlafstellung. Die Schallreaktionen müssen als Ausdruck eines echten Hörens angesehen werden, denn erstens bleiben sie nach Durchstechung der Trommelfelle aus und zweitens kommen sie an dekapierten Tieren nicht zustande – die Reize werden also nicht reflektorisch beantwortet, sondern müssen erst zentral verarbeitet worden sein. Da die Frequenzen mit der niedrigsten Reizschwelle in demselben Gebiet liegen wie die von Fledermäusen erzeugten Orientierungstone (GRIFFIN, DIJKGRAAF), ist anzunehmen, daß die Nachtfalter mit ihren Tympanalorganen in erster Linie Fledermäuse hören und dadurch eine relative Schutzmöglichkeit gegen diese ihre Hauptfeinde besitzen. Daß die Tympanalorgane zur Erkennung von Artgenossen dienen, ist unwahrscheinlich, weil durch die Schallreize nur Flucht- oder Totstellreflexe ausgelöst werden.

F. SCHALLER und C. TIMM

Zoologisches Institut und Physiologisches Institut der Universität Mainz, den 11. November 1948.

#### Summary

Numerous Noctuides and Geometridae show quite unmistakable reactions upon sound stimulations ranging from 10,000 to 20,000 vib/sec (Hertz). The lowest limit range of perception seems to lie at 40,000 up to 80,000 vib/sec. The reactions of sitting or walking animals are instant movements of flight or catalepsy. Flying animals try evasion or stop their flight at once. Sleeping animals can not be roused by sound stimulation. There are no sound reactions if both tympani are pierced. The Noctuides and Geometridae seem to perceive the supersonic echolocation cries of bats by aid of their tympanal organs.

#### Preliminary Data on the Function of the Paraphysis cerebri in Urodela<sup>1,2</sup>

The paraphysis develops as a racemose tubular structure from the roof of the telencephalon and is

<sup>1</sup> An extensive bibliography concerning the paraphysis in Urodela will appear in a later paper.

<sup>2</sup> Aided by a grant from the Netherlands Organization for purely scientific Research.

intimately surrounded by venous sinusoids. It opens into the ventriculus impar telencephali, i. e. the anterior part of the 3<sup>rd</sup> ventricle. The exact function of the organ has never been known, although some theories are brought forward. These may be summarized as follows:—

(1) The paraphysis is to compare with the choroidal plexuses. This theory is held by most of former authors. Some of these, however, did note some differences between the epithelium of the paraphysal tubules and that of the plexuses. But mostly the function of the plexus and herewith that of the paraphysis is not analysed at all.

(2) The paraphysis is a rudimentary or still functioning sense organ. Following SELENKA<sup>1</sup> to whom we owe the name "paraphysis" it should be probably a rudimentary auditory organ, following FRANCOTTE<sup>2</sup> a rudimentary eye. KRABBE<sup>3</sup> thinks that it may be a receptive organ for pressure or for sound.

(3) The paraphysis is some highly vascularized gland not immediately related to the plexus. This theory grounds in the morphologic appearance only.

Till now real secretion of the paraphysal epithelium has never been demonstrated. SCHARRER<sup>4</sup> described meningocytes especially in the rostral part and dorsally to the paraphysis. These destroy erythrocytes owing to phagocytic properties. This, however, may occur everywhere when histiocytes are present and has nothing to do with the function of the characteristic epithelium of the paraphysal tubules itself.

It appears that there exist some clear cytological differences between the epithelium of the paraphysal tubules and that of the choroid plexuses which will be summarized at the end of this paper. At first we will describe now the method and the results of an experiment for testing the function of the organ.

We injected a 5% suspension of Indian ink in physiologic Ringer's solution in the anterior part of the 4<sup>th</sup> ventricle of the cerebrum of *Triturus taeniatus*, but especially of *Ambystoma mexicanum*. This was done after narcotizing the animals with MS 222, a very useful product of the Sandoz laboratories. In small specimens use was made of a binocular microscope, in larger ones of the naked eye. The oldest specimen of *Ambystoma* injected was 8.5 cm in total length and had five well-developed toes at the hind legs. The youngest specimens had only "anlagen" of the hind legs. The sections of the heads of 15 animals treated in this way were examined. In all operations the head was illuminated from below by a small lamp of 12 V and 0.8 A the light of which was concentrated by a lens magnifying 12 times. Only a very small quantity of the ink suspension was injected. In particularly favorable conditions it was possible to see a dark cloud spreading in the ventricular system. The animals were decapitated after intervals ranging from 3 minutes to 48 hours after the operation and the heads were fixed in 10% formalin. Following the normal procedure including decalcification in 10% nitric acid of 50% they were embedded in paraffin and sections were cut at 10 µ. These were mostly stained with carmalum of Mayer. This stain forms a much better contrast to the black corpuscles of the Indian ink than haematoxylin.

eosin does. In all specimens injected the result was the same. It was clearly visible how the black particulated matter adhered to the ependymal lining of the ventricles and to the epithelium of the choroid plexuses. It was spread in a more continuous layer on the former if enough ink was injected and held more in clusters by the latter. These clusters of black granules were amassed especially at those epithelial cells of the plexuses which had bundles of cilia. Probably these cilia function as catchers of corpora aliena in the cerebro-spinal fluid. The second result was that in all specimens no black granules were to be found at all in the paraphysal tubules, although in all cases but one the orifice of the paraphysis was widely opened so that a communication between the 3<sup>rd</sup> ventricle and the paraphysal tubules was well warranted. In theory the possibility exists that during the injection the orifice was closed so that the



Fig. 1. — Sagittal section through part of *Ambystoma paraphysis*. P Tubules with epithelium in secreting phase, S Venous sinusoids partly filled by blood cells, E Ependymal cells at caudal border of paraphysis showing adhered black particulated matter.

stream of ink could not enter the paraphysis. This, however, is not very probable since we never saw a closed orifice in non-operated specimens of these stages. Thus we think that the conclusion is justified that the direction of flow of the fluid in the paraphysis is in the direction of the 3<sup>rd</sup> ventricle naturally preventing the particulated matter in the ventricle from entering the paraphysal tubules.

Moreover the tubular epithelium was not of normal appearance. A number of epithelial cells showed vacuoles and had lost quite a quantity of cytoplasm and even parts of the nuclear substance or even the whole nucleus (Fig. 1). Some nuclei were in decay and here and there little nuclei or their parts were seen near the basement membrane. All evidence points in the direction of a very intense secreting activity of the paraphysal epithelium. This is in part a merocrine secretion, in part, however, even a holocrine secretion after which a restoration may take place. Examining specimens sacrificed after longer intervals *post operationem* the black granules in the plexuses were more resorbed by the epithelium and could even be found in the mesenchymal cells below this.—After a thorough examination of the paraphysal epithelium of non-operated animals

<sup>1</sup> E. SELENKA, Biol. Centralbl. 10, 323-326 (1891).

<sup>2</sup> P. FRANCOTTE, Arch. Biol. 8, 757-821 (1888); Bull. Acad. Roy. Belgique, 3<sup>e</sup> série 27, 84-112 (1894); ib. 879-943 (1912).

<sup>3</sup> K. H. KRABBE, Danske Vidensk. Selskab. Biol. medd. 12, 1-111 (1935).

<sup>4</sup> E. SCHARRER, Z. Zellf. mikr. Anat. 23, 244-252 (1936).

*Epithelial cells of the paraphysis*

- 1 Mostly cubic or low cylindric.
- 2 Nuclei mostly ovoid to oval with long axis perpendicular to the free surface of the cell.
- 3 Relatively much nuclear substance in cell.
- 4 Continuous thin cuticula lining the free border. Broken up during secreting phase.
- 5 No cilia.
- 6 Basement membrane in immediate contact with the endothelium of venous sinusoids.
- 7 No attachment of particulated matter injected.
- 8 Cells have secretory function.

*Epithelial cells of the choroid plexuses*

- 1 Mostly flat or low cubic.
- 2 Nuclei mostly oval with their long axis parallel to the free surface of the cell.
- 3 Relatively much more cytoplasm in cell.
- 4 Relatively high striated cuticular membrane, never broken up.
- 5 Cilia in bundles from the parts of some cells.
- 6 Basement membrane especially in younger stages much less in contact with endothelium of choroidal vessels but more with underlying mesenchyme.
- 7 Strong attachment of particulated matter especially at the cilia.
- 8 Cells have certainly resorbing function. Secretory function could not be demonstrated in the experiment described.

secreting activity of the cells could also be detected although in a much less conspicuous way. Here the secretion happens merely merocrine and eccrine.

It stands to reason that these experiments do not give us a conclusive idea as to the quality of the substance evidently secreted by the paraphysis. It may be possible that in the experiment described some cerebrospinal fluid is lost and that the paraphysis tends to secrete more liquor than it does normally making up for the loss or for the eventual disturbed chemical balance caused by the suspension injected. It may also be that the paraphysis secretes only more special chemical substances. But, as it is, this investigation points strongly in the direction that in Urodela the paraphysis is more concerned in the production of the spinocerebral fluid or of its constituents whereas the plexuses may have primarily if not exclusively an absorbing function. Summarizing, some differences between the epithelium of the paraphysis cerebri in Urodela and that of the choroid plexuses are computed see above.

J. ARIENS KAPPERS

Anatomisch-Embryologisch Laboratorium der Rijksuniversiteit te Groningen, November 24, 1948.

*Zusammenfassung*

Die Paraphysis cerebri ist ein zusammengesetztes tubulöses Organ, das sich in den Ventriculus impar telencephali, den vorderen Teil des 3. Ventrikels, öffnet. Die Tubuli bestehen aus einem einschichtigen hauptsächlich kubischen bis zylindrischen Epithel auf einer Basalmembran, die mit wenigen Ausnahmen unmittelbar an die Wand von venösen Sinusoiden grenzt. Nach intrazerebralen Injektionen durch das Dach<sup>1</sup> des 4. Ventrikels von *Ambystoma mexicanum* mit einer 5%-Suspension von Tusche in isotonischer Ringer-Lösung zeigen sich in den Schnitten gar keine Tuscheteilchen in den paraphysären Tubuli, während diese auf und in dem Ependym und vor allem dem Epithel aller Plexus chorioidei in großer Menge sichtbar sind. Die schwarzen Teilchen werden offenbar in den Plexus resorbiert. Weiter wird eine Sekretion in den paraphysären Tubuli in der Richtung des Lumens, also nach dem Ventrikel zu, beschrieben und abgebildet. Aus dieser vorläufigen Mitteilung geht also hervor, daß die Paraphysis von Urodelen eine zusammengesetzte tubulöse extern sezernierende Drüse ist, die einen oder mehrere, wenn

nicht alle Bestandteile des Liquor cerebrospinalis produziert, und daß dem Epithel der Plexus jedenfalls eine resorbierende Funktion zukommt. Eine Tabelle zeigt einige Unterschiede zwischen dem Epithel der paraphysären Tubuli und demjenigen der Plexus chorioidei.

**The Effect of Nitrogen-Mustard on Sea-Urchin Eggs**

It is well known that nitrogen-mustard compounds cause a delay or inhibition of mitotic divisions in yeast<sup>1</sup>, *Tradescantia*<sup>2</sup>, and *Triton embryos*<sup>3</sup>; an effect on cleavage of sea-urchin eggs has also been reported<sup>4</sup>. The present work was carried on the fertilized and unfertilized eggs of two species of sea-urchin (*Arbacia lixula* and *Sphaerechinus granularis*) at the Zoological Station Naples, in August and September, 1948, while the senior author was on a UNESCO fellowship.

Eggs were treated with hydrochloride salt of methyl (dichloroethyl)amine. No cleavage occurred in the first hour after insemination, and from then observations were made at intervals of 10 minutes to 1 hour up to 8 to 10 hours.

The results are expressed graphically as number of divisions plotted against time after insemination. Divisions 1, 2, 3, 4, 5, and 6 represent the number of blastomeres 2, 4, 8, 16, 32, and 64 respectively. Each point in the graphs represents the average number of blastomeres per sample at a given time.

Eggs treated with 0.001%—0.005% of the substance for 10 minutes developed normally up to the 4<sup>th</sup> day, forming normal plutei. There was only slight decrease in rate of cleavage as compared with the controls (Fig. 1). Longer treatment at these concentrations resulted in abnormal gastrulae or failure of gastrulation. A concentration of 0.01% for 10-minutes treatment delayed cleavage more considerably, but the eggs reached the 6<sup>th</sup> division forming normal swimming blastulae. They however, only reached the beginning of invagination and cytolyzed in a further 20 hours. Longer

<sup>1</sup> V. E. KINSEY and W. M. GRANT, J. cell. and comp. Physiol. 29, 51 (1947).

<sup>2</sup> P. C. KOLLER, M. Y. ANSARI, and J. M. ROBSON (1943), quoted in: J. Exp. Zool. 103, 1 (1946).

<sup>3</sup> R. GILLETTE and D. BODENSTEIN, J. Exp. Zool. 103, 1 (1946).

<sup>4</sup> R. K. CANON et al. (1943, 1944), quoted in: J. Exp. Zool. 103, 1 (1946).

treatment prevented the formation of normal blastulae. Concentrations above 0·01% delayed cleavage to a considerable extent and the eggs never reached 64 cells. Some eggs showed irregular cleavage planes even at the first division. The degree of such irregularity and the

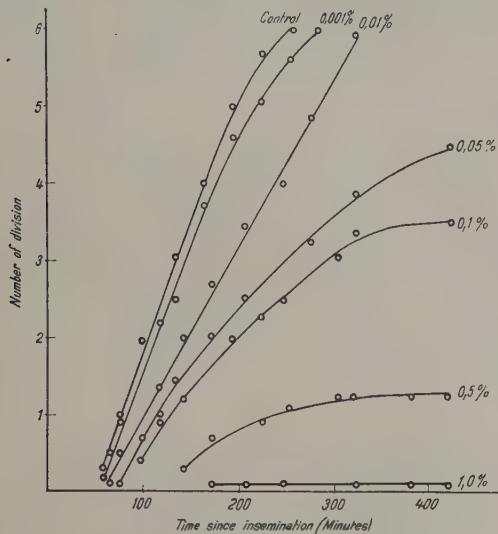


Fig. 1. — Retardation of cleavage by different concentrations of nitrogen-mustard at room temperature.

maximum number of blastomeres they could form depended on the concentration of the substance and the length of the treatment. Using 0·05% for 10 minutes, about half of the eggs ceased to develop further than the 4<sup>th</sup> division. With 0·1%, they could hardly complete the 4<sup>th</sup> division. At 0·5%, most of the eggs stopped developing after first irregular cleavage, and at 1·0% only a small minority of eggs began to divide. In the last two cases, the eggs soon became coagulated and cytolysed in about 24 hours.

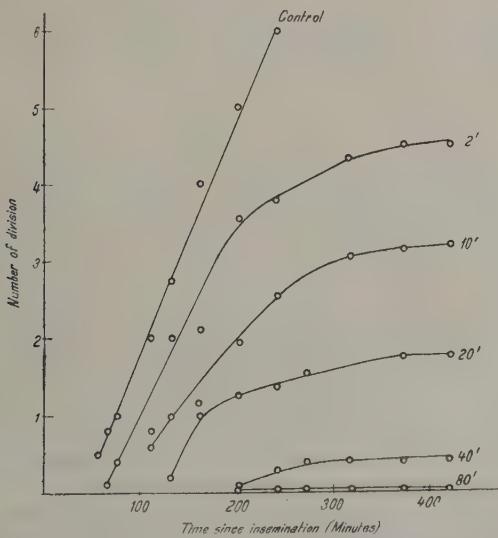


Fig. 2. Retardation of cleavage by concentration of 0·1% after different length of time of treatment following insemination at room temperature.

Other series of experiments were run, employing concentrations from 0·01 to 0·1%, but varying lengths of treatment. The longer time of treatment, the stronger is the effect and the earlier the eggs become incapable of further development. A typical case is represented in

Fig. 2, which gives the result of a series of experiments with an 0·1% solution. The eggs were treated after insemination at intervals from 2 to 80 minutes. The graphs show the results.

The effect of nitrogen mustard on the different stages of development was then studied. Two types of experiments were made. First, three sets of eggs, namely, unfertilized, two minutes after insemination, and 20 minutes after insemination were submitted to varying concentrations for fixed times. Secondly, using only fertilized eggs and one-minute treatment with 0·1% solution, the effects at varying times after insemination were studied up to 90 minutes.

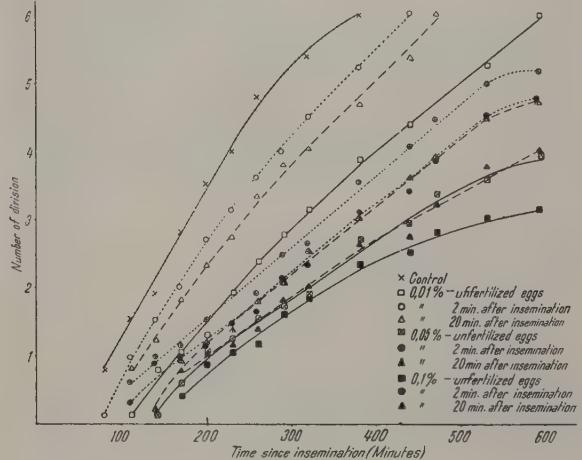


Fig. 3. — Differential susceptibility to varying concentrations of nitrogen-mustard at different stages of development at 18°C.

Fig. 3 describes the results of two experiments of the first type, using three different concentrations. The length of treatment was 10 minutes in each case. The retardation effect is most pronounced in the unfertilized eggs, suggesting a higher susceptibility in this stage. Eggs treated 2 minutes after insemination appear to be relatively more sensitive as compared to those treated 20 minutes after insemination, though the difference is not significant especially with respect to the late cleavage divisions. Observations on the development subsequent to the morula stage are also in agreement with the above. At concentration 0·01% while the fertilized eggs formed free-swimming blastulae similar to the controls, although with a delay of about 40 minutes, the unfertilized eggs succeeded to hatch in due course of time, but remained as massive ball of cells which soon cytolysed. The fertilized eggs did, however, differ from the control in that if treated 2 minutes or 20 minutes after insemination were not capable of completing gastrulation. At higher concentrations, namely, 0·05% and 0·1%, where cleavage division stopped before 64-cell stage, subsequent development likewise differed between the unfertilized and fertilized eggs. In the former the irregular massive ball of cells started cytolysis before they showed any sign of hatching, whereas in the fertilized eggs most of them died during hatching.

The results of the second series of experiments with one-minute treatment are presented in Table I, in which each value represents an average of readings taken from two experiments. The intensity of the effect decreases as interval between insemination and treatment becomes longer. But even as late as 90 minutes after insemination, one-minute treatment in 0·1% solution proved to be effective not only in delaying the rate of cleavage beyond the first one (which most of the eggs

Table I

Development of eggs treated with 0.1% at various times after insemination for one-minute interval (at 18°C).

The figures represent the average number of blastomeres.

	Time of treatment (minutes after insemination)												
	0	2	4	6	8	10	12	15	20	30	60	90	control
Observation time (minutes after insemination)	80											1.1	1.1
	90											1.5	1.5
	100			1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3	1.4	1.6	1.9	2.0
	130	1.2	1.6	1.9	1.9	1.9	1.9	1.7	1.8	1.8	2.1	2.5	2.7
	160	1.5	2.0	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3	2.5	2.5	2.8	3.6	3.8
	180	1.9	2.6	2.8	2.8	2.8	2.9	3.1	3.5	3.0	3.3	3.8	6.6
	240	3.2	3.8	4.1	4.1	4.2	4.2	5.4	5.8	5.2	5.5	7.1	9.2
	300	4.8	5.8	6.8	6.9	6.8	7.3	8.5	8.9	8.2	9.0	11.9	28.0
	360	6.7	8.6	11.3	11.1	11.4	11.1	12.7	14.9	12.4	13.8	17.1	31.0
	420	7.7	10.0	13.0	14.4	13.5	14.4	14.2	15.3	13.4	14.4	19.0	19.7
	480	9.7	12.5	14.1	14.9	14.9	14.9	15.1	15.8	14.4	14.9	21.0	22.4
	540	11.6	13.6	15.5	15.8	15.3	16.1	16.4	16.8	15.1	16.3	24.9	26.8
												morula	morula

had completed before treatment) but also in inhibiting formation of normal blastulae.

When the eggs were treated 2 minutes after insemination, the effect was weaker than the instantaneous treatment, but definitely stronger than the treatments at any later period. Treatments that took place from 4 to 30 minutes after insemination did not show much difference. Apparently in the fertilized eggs there is not a specific sensitive period in respect to the action of the substance.

The eggs treated soon after insemination were most seriously affected in the whole series. They also differ from the eggs treated later in two other respects: first, less than half of the eggs elevated the fertilization membrane, and those not showing it were incapable of further development; and, second, about one-fifth of the fertilized eggs showed polyspermy. Possibly, the normal mechanism of the formation of fertilization membrane may be partly impaired resulting in total failure of the fertilization process, or weakened to such an extent as to permit the entrance of more than one sperm.

The rate at which the mustard interferes with the development of the sea-urchin eggs is apparently related to both the concentration and the length of treatment. In this respect the behaviour resembles very much to the effect of the ultra-violet rays reported by GIESE<sup>1</sup>. It is entirely different from another group of substances, such as we also were able to test, chloropicrin and chloracetophenone.

With both of them, concentrations above 0.002% or treatment of 0.001% for more than 10 minutes are effective in killing *Arbacia* fertilized eggs immediately. But in concentration 0.001 for 10 minutes or less, the eggs developed normally without even showing significant retardation of cleavage divisions. These cases rather demonstrate an all or non-effect.

The effect of nitrogen-mustard on sea-urchin cleavage also shows that there is no latent period between the exposure of the egg and the effect produced. This can best be demonstrated by the fact that eggs, when treated 90 minutes after insemination, at which time most of the eggs have completed the first cleavage, have their second division immediately affected. This is also true for yeast<sup>2</sup>.

That unfertilized eggs and eggs treated instantaneously after insemination are more sensitive than the fertilized eggs may be accounted for by assuming that some group in the protein which is available for the attack of nitrogen-mustard in the unfertilized eggs becomes masked in the fertilized ones. A better and more clear understanding of the mechanism is expected following our experiments underway in connection with the tests of the difference of metabolic conditions and the enzyme systems between treated fertilized and unfertilized eggs.

Grateful acknowledgement is due to A. MONROY for his many helpful suggestions, and to R. DOHRN and his staff of the Stazione Zoologica for their kind hospitality. We are also indebted to the "Centro Chimico Militare di Roma" for supplying nitrogen-mustard, chloropicrin and chloracetophenone.

C. C. TAN and M. DE NICOLA

National Chekiang University, Hangchow, China, and  
Istituto di Genetica dell'Università di Napoli e  
Centro di Citologia del C.N.R., September 28, 1948.

### Zusammenfassung

Es wurde die Wirkung des Stickstoffsenfgases, Methyl-β-(dichloräthyl)-amino-HCl, auf befruchtete und unbefruchtete Eier der Seeigel *Arbacia lixula* und *Sphaerechinus granularis* untersucht. Die Furchungshemmung und das Stadium, bei dem die Entwicklung aufhört, hängen von der Konzentration der verwendeten Substanzen und von der Dauer der Behandlung ab. Vor der Besamung behandelte Eier zeigten eine ausgesprochenere Reaktion als diejenigen, die nach der Besamung behandelt wurden; auch bildeten die ersten bei höheren Konzentrationen abnorme Befruchtungsmembranen. Die Eier, welche nach der Besamung behandelt wurden, zeigten ein fortschreitendes Abnehmen in der Reaktion auf die Substanz, und zwar in dem Verhältnis, in dem der Zeitabstand zwischen Besamung und Behandlung zunahm. Die Verzögerung der Entwicklung ist in Eiern, die sofort nach der Befruchtung behandelt worden waren, am größten; bei diesen ist der Prozentsatz der Eier, die eine normale Befruchtungsmembran bilden, stark reduziert; sehr häufig tritt eine Polyspermie ein.

<sup>1</sup> A. C. GIESE, Biol. Bull. 74, 330 (1938).

<sup>2</sup> V. E. KINSEY and W. M. GRANT, I. c.

## A New Antibacterial Substance from *Inoloma traganum* (Inolomin)

After examination of a great number of representatives of different families of *Hymenomycetes*, an antibacterially effective substance was found in the receptacles of *Inoloma traganum* (g. *Cortinarius*, *Ochrosporae*, *Agaricaceae*). We discovered it for the first time in August, 1946, in the fungi collected in the coniferous forests of the Giant's Mountains (near Velká Úpa) and still later in many other localities. Thus the substance seems to be a permanent component of the fungi of this species and independent of their physical environment. The young violet fungi whose head is still spherical, contain far more of the substance than old fungi with a flat head, in which the substance several times was not found at all. Its quantity is about the same in the foot and head.

The first extracts were prepared by crushing the fresh fungi with distilled water in the ratio 1:5 by means of a glass crusher, the mash was centrifuged and, the liquid passed through a paper filter. We obtained a pale violet colloid solution. Its effectiveness was tested by the suppression of the growth of an aerial micrococcus on meat-pepton agar. (On an evenly inoculated plate we placed a ring of filter paper soaked with the solution and the whole was then incubated. The effectiveness was determined by the width of the sterile zone from the border of the filter paper, in mm). These watery extracts had an effectiveness of 6–10 mm.

After filtration with Seitz EK filter we obtained a clear yellowish solution whose effectiveness was unchanged. The extract may also be concentrated by evaporation at a  $p_H$  of 5–7 at 100°C.

After saturating the watery extract with ammonium sulphate the colloids are precipitated and can then be separated easily by filtration through paper. The clear yellowish filtrate does not lose its effectiveness. To the filtrate we add animal charcoal (5 g to 1 l), stir it by shaking, and after half an hour filter it. The colouring matters and impurities were adsorbed so that the filtrate is clear, hyaline and its effectiveness was not sensibly lowered. (When washing out the dried animal charcoal with ethanol we obtain after filtration and evaporation a yellowish brown wax-like substance insoluble in a phosphate buffer  $p_H$  7, which on the surface rolls itself up into spheres. Traces of the effective substance are, however, mixed in this substance and are easily dissolved in the buffer). To the filtrate we add a certain quantity of carborafine (30 g to 1 l), stir it from time to time and filter it after two hours. The still moist carborafine with the adsorbed effective substance we extract for one hour at 37°C with concentrated ethanol (600 cc to 30 g). After filtration we evaporated the filtrate at a temperature lower than 65°C (preferably in a vacuum). We obtain a yellow glassy substance which quickly becomes moist in the air, and which is easily soluble in water and in a phosphate buffer of  $p_H$  7. The feebly yellowish 10% solution shows a prevention of the aerial micrococcus in a zone of 12–14 mm. The sterile Seitz-filtered solution does not lose its effectiveness after standing a few days at laboratory temperature. Upon autoclaving at 1½ atm. it turns dark brown and loses its effectiveness after 40 minutes. We believe that this concentration contains still more than one half of impurities. Until the substance is better chemically defined we shall call it *Inolomin* after the fungus *Inoloma traganum*.

The preparation affects only certain micrococci and pseudodiphtheria. As we ascertained in some thirty

cultures of aerial micrococci, the substance affects only certain forms which do not ferment saccharose, levulose, glucose and starch. Further it affects certain "dry pseudodiphtheriae". So far no other species of microbes have been found which are sensitive to *Inolomin*, and we believe that just because of its specific effect on certain micrococci and pseudodiphtheriae it might have a considerable theoretical importance in the study of the analogy of the metabolism and systematic position of the two genera mentioned.

Toxicity: A 10% solution of our concentrate is for white mice entirely non-toxic. The mice (about 16–20 g) bear an intravenous injection of 1 cc of the solution without any symptoms.

We demonstrated the occurrence of a similar antibacterial substance also in some other species of the genus *Cortinarius*. We cannot say as yet whether they are identical with our *Inolomin*.

The present communication has to be considered only as an introduction to the study of the various and very interesting antibacterial substances of the higher fungi of our country.

PETR FRÄGNER

Institute of Microbiology and Immunology, Charles University, Prague, November 20, 1948.

### Zusammenfassung

Im Pilz *Inoloma traganum* wurde ein neuer antibakterieller Stoff gefunden. Diese Substanz wirkt nur auf einige Arten von Mikrokokken und Pseudodiphtheriebazillen. Das neue Antibiotikum wurde aus einer Wasserlösung durch Adsorption an aktive Kohle konzentriert, mit konzentriertem Äthanol eluiert und durch Verdampfen der Lösung gewonnen. Für eine Maus ist der Stoff bei intravenöser Applikation nicht toxisch. Er könnte theoretisch beim Studium der systematischen Einordnung von Mikrokokken und Pseudodiphtheriebazillen bedeutsam sein.

### Influence de l'éervation sur la composition des extraits protidiques des muscles striés

Des modifications protidiques des muscles énervés ont déjà antérieurement été signalées. En négligeant les résultats déjà anciens de STEYRER<sup>1</sup>, obtenus avec des méthodes qui n'ont plus qu'un intérêt historique, les modifications connues<sup>2</sup> portent exclusivement sur la myosine de WEBER-EDSALL (moindre solubilité, avec formation de précipités particulièrement denses; difficulté d'obtenir des fils à partir de cette myosine, faible birefringence des fils obtenus, faible activité ATP-asique).

On sait que si l'on extrait de la pulpe musculaire par une solution de force ionique qui ne dépasse pas  $\mu$ : 0,15, à un  $p_H$  de 7,20 environ, on fait passer en solution la plupart des constituants protidiques solubles du muscle sauf ceux du groupe II<sup>3</sup> (myosines  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ).

La fig. 1A représente un tracé électrophorétique de muscle normal extrait dans de semblables conditions: on y reconnaît une bande principale, la plus lente ( $I$ ), correspondant aux myogènes (groupe I de JACOB), la

<sup>1</sup> A. STEYRER, Beitr. Chem. Physiol. Path. 4, 234 (1903).

<sup>2</sup> E. FISCHER et V. W. RAMSEY, Amer. J. Physiol. 145, 571 (1946); Arch. Phys. Therapy 25, 709 (1944); Feder. Proc. 4, 21 (1945). — E. FISCHER, E. HUF, V. W. RAMSEY et C. R. RYLAND, Feder. Proc. 6, 1 (1947).

<sup>3</sup> J. JACOB, Bioch. J. 41, 83 (1947).

bande *h* ou groupe III de JACOB (myoalbumine) qui est la plus rapide et, entre les deux, le gradient *k* de JACOB<sup>1</sup> (*II*).

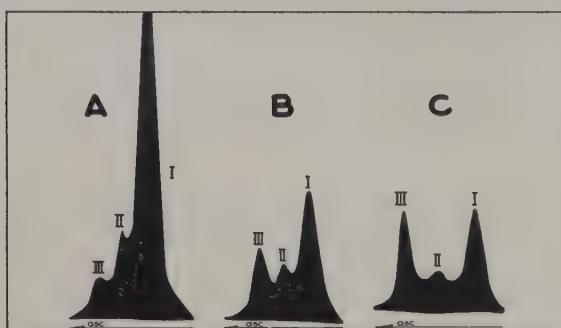


Fig. 1. – Diagrammes électrophorétiques d'extraits totaux de muscle normal (A) et énervé depuis 45 (B) et 84 (C) jours.  
Extraits obtenus et dialysés à  $\mu 0,15$ ;  $p_H$  7,5-7,8; tracés anodiques; états comparables de séparation.

A 7600 secondes d'électrophorèse à 3,8 V/cm  
B 6900 secondes d'électrophorèse à 3,7 V/cm  
C 11600 secondes d'électrophorèse à 2,68 V/cm

Les fig. 1 B et 1 C ont été obtenues dans des conditions analogues, mais 45 jours (1 B) et 84 jours (1 C) après énervation. On voit une augmentation très nette du gradient *III* et une diminution progressive des deux autres groupes de constituants.

Si l'on effectue des expériences analogues en utilisant des solutions d'extraction et de dialyse de plus grande force ionique, on fait passer en solution les myosines, ce qui augmente considérablement l'importance du groupe *II*. Le tracé électrophorétique du muscle normal prend alors l'aspect représenté dans la fig. 2 A. L'énerivation modifie ces tracés comme l'indiquent les fig. 2 B (16 jours après l'énerivation), 2 C (34 jours), 2 D (45 jours), 2 E (84 jours). L'examen comparatif de ces tracés confirme l'augmentation progressive de la bande *h* (groupe *III*) et une diminution parallèle des gradients correspondant aux myogènes et aux myosines (groupes *I* et *II*).

L'ensemble de tous ces résultats peut donc se résumer comme suit: l'énerivation du muscle strié du Lapin est caractérisée par une diminution progressive des myogènes et des myosines et par une augmentation de la myoalbumine.

Le problème se pose maintenant de savoir si ces changements quantitatifs correspondent à une modification réelle de la composition protidique de la cellule musculaire ou bien, en tout ou en partie, à des changements survenus dans les propriétés physicochimiques des protéines elles-mêmes ou d'autres constituants du tissu, entraînant une modification des conditions d'extractibilité ou de solubilité.

Une accessibilité moindre (par exemple par suite de la formation de complexes entre ces protéines normalement extractibles et d'autres constituants) ou une solubilité amoindrie (par modification de la structure des molécules, le gain ou la perte de certains groupements prosthétiques) pourrait aussi bien expliquer la diminution du taux des protéines des groupes *I* et *II* que leur réelle disparition dans les tissus et l'accroissement de la myoalbumine dans nos extraits pourrait résulter aussi bien d'une meilleure accessibilité spatiale, ou d'une solubilité accrue, que d'un enrichissement cellulaire. Cette question se pose surtout en ce qui concerne les constituants du groupe des myosines dont l'extractibi-

lité et la solubilité sont aisément affectées, même par les moindres modifications fonctionnelles (voir DUBUSSON<sup>1</sup>), et qui sont des constituants dont le passage en solution dans les extraits dépend grandement des conditions physicochimiques de l'extraction. Par contre, le passage en solution des myogènes et de la myoalbumine est beaucoup moins délicat et on n'a pas révélé, jusqu'à présent, de modifications, ni de l'extractibilité, ni de la solubilité de ces constituants en fonction des divers états fonctionnels du tissu. On est aussi tenté de penser que la diminution du taux des myogènes et l'augmentation du taux de la myoalbumine dans les extraits de muscle énervé correspondent très vraisemblablement à une modification réelle de la composition protidique de la cellule musculaire dégénérée, tandis que la diminution d'accèsibilité des myosines est un fait qu'il est d'autant plus difficile d'interpréter dans le cas présent que des modifications du même genre observées dans d'autres conditions physiologiques (fatigue musculaire) n'ont pas encore, jusqu'ici, reçu une interprétation satisfaisante<sup>2</sup>.

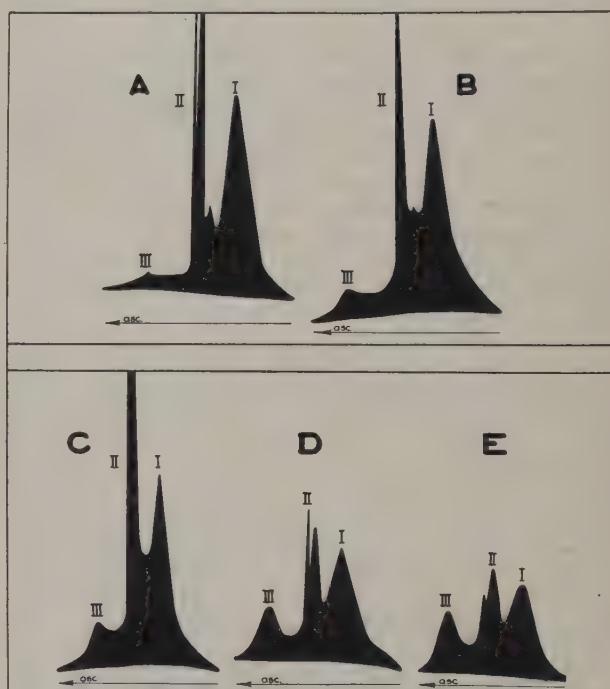


Fig. 2. – Diagrammes électrophorétiques d'extraits totaux de muscle normal (A) et énervé depuis 16 (B), 34 (C), 45 (D) et 84 (E) jours.  
Extraits obtenus et dialysés à  $\mu 0,35$ ;  $p_H$  7,5-7,0; tracés anodiques; états comparables de séparation.

A 32000 secondes d'électrophorèse à 1,84 V/cm  
B 33400 secondes d'électrophorèse à 1,44 V/cm  
C 28500 secondes d'électrophorèse à 1,5 V/cm  
D 38000 secondes d'électrophorèse à 1,31 V/cm  
E 29000 secondes d'électrophorèse à 1,5 V/cm

On est évidemment tenté de rapprocher ces modifications de la composition protidique du muscle énervé d'autres propriétés qui sont spécifiques des mêmes muscles: leur structure histologique particulière et les changements de propriétés physiologiques qui les accompagnent. Mais de semblables recouvrements ne pourront prendre toute leur valeur que lorsque nous

<sup>1</sup> M. DUBUSSON, Exper. 2, 258 (1946); *Les Protéines musculaires*. Expos. ann. de Bioch. méd., 9<sup>e</sup> sér. Paris, 1948. – J. JACOB, Exper. 3, 241 (1947).

<sup>2</sup> M. DUBUSSON et L. MATHIEU, Exper. 4, 152 (1948).

posséderons une documentation plus abondante et plus diverse sur la distribution des protides et les caractères physiologiques et histologiques de muscles considérés à divers états fonctionnels, normaux ou pathologiques.

P. CREPAX

Laboratoire de biologie générale, Faculté des sciences, Université de Liège, le 20 janvier 1949.

#### Summary

The denervation atrophy (16 to 48 days duration) of striated rabbit muscles shows, according to electro-

phoretic investigations of crude protein extracts, a characteristic complex alteration in the protein composition of these muscles. Beside of the decrease in the myosin content, as previously described by others, a progressive decrease of the myogens and rise of the myoalbumin are noticeable. These quantitative changes, observable in tissue extracts, are almost surely related to corresponding quantitative changes occurring in the tissue in the cases of the myogens and myoalbumin. As far as the myosins are concerned, the fact does not appear so clearly because the observed decrease could be related also to changes either in the conditions of extractability or in these of solubility.

## Nouveaux livres - Buchbesprechungen - Recensioni - Reviews

### Chemical and Physical Investigations on Dairy Products

*Monographs on the Progress of Research in Holland*

By H. EILERS, R. N. J. SAAL, and M. VAN DER WAARDEN  
215 pp. 51 figures and plates  
(Elsevier Publishing Company Inc., New York and  
Amsterdam, 1947. In boards: fl. 10.60.)

Das Buch behandelt Probleme der Milch und der Butter, die von den Autoren während des Krieges im Auftrag der General Netherlands Dairy Union (Cooperative Dairies) in den Laboratorien der Bataafschen Petroleum Co. bearbeitet wurden.

In einem ersten Abschnitt werden von EILERS kolloidchemische Probleme der Magermilch behandelt. Er befaßt sich mit dem Ca-Caseinat/Ca-Phosphatkomplex der Milch und den durch Hitze denaturierbaren Proteinen, dem Verhalten der Magermilch beim Eindicken mit oder ohne Zusatz von Zucker. Durch Viskositätsmessungen wurden wertvolle Einblicke in das System erhalten.

SAAL und HENKELOM befassen sich im zweiten Abschnitt mit dem Oxydations/Reduktions-Potential von Milch und Butter. Diese Untersuchungen bezweckten, die Frage abzuklären, ob Oxydationsvorgänge in Milcherzeugnissen einen Einfluß auf die Entwicklung von Geschmacksfehlern haben.

VAN DER WAARDEN befaßt sich im dritten Abschnitt mit den chemischen Vorgängen, die sich bei den Geschmacksveränderungen bei der Kaltlagerung der Butter abspielen. Die unerwünschten Geschmacksstoffe werden durch Oxydation gebildet. Diese wird besonders durch Kupfer beschleunigt, in einem etwas geringeren Maße auch durch Eisen, welche nahezu vollständig an die Butterkolloide gebunden sind.

Das Buch ist, abgesehen von den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen über drei milchwirtschaftlich sehr wichtige Probleme, auch aus dem Grunde zur Lektüre empfehlenswert, weil die Autoren die sehr umfangreiche Literatur kritisch gesichtet und angeführt haben und so einem jeden, der sich eingehender mit der komplexen Materie befassen will, die Arbeit wesentlich erleichtern.

H. HOSTETTLER

### Tabellen für Chemiker und Physiker

Von MAX LÜTHI  
(Wepf & Co., Verlag, Basel 1948)

Der Verfasser bietet mit seinen Tabellen einen Ersatz für die vom Büchermarkt verschwundenen entsprechenden ausländischen Erzeugnisse. Um einen Überblick über das vorliegende Werk zu geben, soll es mit den bekannten Tabellen von KÜSTER-THIEL verglichen werden. Während diese speziell für Chemiker oder gar analytische Chemiker gedacht waren, sind LÜTHIS Tabellen mehr allgemein gehalten. In KÜSTERS Gasreduktionstabellen wird beispielsweise das Gewicht von 1 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei experimentellen Bedingungen angegeben, bei LÜTHI die Umrechnungsfaktoren auf Normalbedingungen. Für Lösungen tabelliert KÜSTER Normalitäten und Volumengewichte, LÜTHI Prozentsgehalte und Dichten.

Es ist weitgehend der Zweck von KÜSTERS Tabellenwerk, die mathematischen Hilfsmittel zur Auswertung analytischer Bestimmungen und physikalisch-chemischer Messungen zu geben. Dasjenige LÜTHIS hat nicht mehr so ausschließlich diesen Charakter, sondern ist mehr ein Tabellenwerk physikalisch-chemischer Größen. So fehlen unter anderem bei LÜTHI Rechentabellen für Versuche mit der Wheatstoneschen Brücke, für  $p_H$ -Bestimmungen aus Potentialwerten, für kolorimetrische  $p_H$ -Bestimmungen, dagegen gibt er Tabellen über Isotope, Elektronenanordnung, Dissoziationskonstanten, Normalpotentiale, Aktivitätskoeffizienten, Reaktionswärmen, physikalische Eigenschaften fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe.

Die wichtigsten Tabellen von KÜSTER-THIELS Werk sind auch in dem LÜTHIS aufgenommen: Gewichte von Äquivalenten, Gruppen und Molekülen, gravimetrische Faktoren, Tabellen zur Maßanalyse, die schon erwähnten Gasreduktionstabellen, vier- und fünfstellige Logarithmentafeln. Von besonderem Interesse für Technik und präparatives Laboratorium sind bei LÜTHI die Gasreduktionstabelle für größere Temperatur- und Druckdifferenzen, Angaben über Pufferlösungen, Umrechnungstabelle Fahrenheit-Celsius, die Tabelle über Wasserdampftension und thermodynamische Eigenschaften von Wasserdampf.

Zur Ausführung von LÜTHIS Tabellen ist zu bemerken, daß die ihnen beigelegten Erläuterungen äußerst knapp

gehalten sind. Das Buch hat ein handliches Format, ist übersichtlich und klar im Druck und wird als Hilfsmittel bei theoretischen und praktischen Arbeiten gute Dienste leisten.

H. SCHENKEL

### **Das Geheimnis der Kristallwelt**

*Roman einer Wissenschaft*

Von H. TERTSCH. Mit 12 Tafeln und 48 Abb., 391 S.  
(Gerlach & Wiedling, Wien 1947) (Preis Sch. 44.50)

Um es gleich vorweg zu nehmen: das Buch ist keineswegs ein «Roman» einer Wissenschaft, sondern eine mit großer Hingabe, Enthusiasmus und Sachkenntnis geschriebene Geschichte der mineralogischen Wissenschaften. Der Verfasser, als Kristallograph wohl bekannt, will mit dem Buche die Bedeutung der Mineralogie und Kristallographie, insbesondere in ihrer Beziehung zu Chemie und Physik, für die moderne Naturwissenschaft und Technik ins richtige Licht setzen.

TERTSCH geht dann allerdings unserer Meinung nach etwas weit, wenn er die Mineralogie als die Mutter von Physik und Chemie bezeichnet. Richtig ist, daß speziell die Chemie aus der Bergwerkskunde hervorgegangen ist und von ihr ständig ihr Rohmaterial erhält und daß die anorganische Chemie während der vergangenen 40 Jahre erst durch die Entwicklung der Kristallstrukturlehre ihre systematische Grundlage und durch die Kristallchemie einen mächtigen Auftrieb erfahren hat. Von welcher Bedeutung die Mineralparagenese beispielsweise des Urans für die heutige Atomtechnik ist, haben die letzten Jahre mit hinreichender Deutlichkeit gezeigt.

Mit großer Liebe führt uns der Verfasser auf dem Wege, den die Mineralogie beschritten hat, vom Altertum über das Mittelalter zur Neuzeit. Keine Seite dieser vielfältigen Wissenschaft bleibt unberücksichtigt: Kristallmathematik, Kristallphysik, Kristallchemie, Kristallstrukturlehre, Mineralparagenesis, Bergwerkskunde, Metallurgie, Geochemie, Radioaktivität und technische Mineralogie werden an äußerst interessanten und anschaulichen Beispielen in ihrer historischen Entwicklung erläutert. Die beigegebenen Abbildungen sind sehr instruktiv und beleben den Text aufs glücklichste. Besonders die ersten Abschnitte enthalten auch viel kulturhistorisch und philologisch Interessantes, so daß das Buch wirklich jedem Gebildeten etwas bietet und so recht dazu angetan ist, «für die so vielfach verkannte und doch so schöne Mineralogie neue Freunde, neue Jünger zu werben».

W. NOWACKI

### **Einführung**

#### **in die Geologie der Umgebung von Basel**

*in 12 Exkursionen, mit einer kurzen Übersicht der Geologie der Schweiz.*

Von PAUL VOSSELER

110 Seiten, 31 Textfiguren und 2 Karten  
Zweite, durchgesehene Auflage  
(Helbing & Lichtenhahn, Basel 1947)

Das schmucke kleine Leinenbändchen, das in nur wenig veränderter zweiter Auflage erscheint, ist vor allem für die Schule bestimmt. Für Lehrer und Schüler der oberen Klassen unserer Gymnasien ist es im Felde ein wertvoller Wegweiser. In die eigentlichen Exkursionsbeschreibungen hat der Autor Abschnitte der allge-

meinen und angewandten Geologie, der Geophysik, Paläontologie, Mineralogie und Petrographie eingeflochten und so dem Schüler ein Lehrbuch zu ersetzen vermocht. Aber auch dem Liebhabergeologen und dem Fossiliensammler ist das Büchlein, das eine ganze Anzahl Fossilfundstellen des Jura beschreibt, ein willkommener Führer, der um so wertvoller ist, da von vielen Exkursionsgebieten noch keine detaillierte geologische Karte besteht. Der Beschränkung, die sich der Autor bei der geringen, zur Verfügung stehenden Seitenzahl auferlegen mußte, ist es zuzuschreiben, daß gewisse Theorien etwas kritiklos dargestellt sind und daß der Stil hie und da etwas zu wünschen übrigläßt. Diese kleinen Mängel werden durch die sehr geschickt dargestellten Blockdiagramme und durch die beiden geologischen Kartenskizzen vollauf aufgewogen.

P. A. SODER

### **Frontiers in Chemistry**

Volume V

*Chemical Architecture*

By R. E. BURK, O. GRUMMITT. 202 pp.

(Interscience Publishers Inc., New York, 1948. (\$4.50)

Jeder Chemiker empfindet heute die enorme Schwierigkeit, mit der raschen Entwicklung seiner Wissenschaft Schritt zu halten. Es besteht daher ein großes Bedürfnis nach guten Übersichtsreferaten einzelner Teilgebiete. Diesem Bedürfnis wollen die Herausgeber der Serie «Frontiers in Chemistry» gerecht werden. Die einzelnen Bände dieser Serie sind einem Hauptthema gewidmet, zu welchem Spezialisten Beiträge in Form von Vorträgen liefern. Im vorliegenden fünften Band dieser Serie werden verschiedene chemische Probleme vom Standpunkt der räumlichen Anordnung der Atome und Moleküle aus betrachtet.

Ein Kapitel von H. S. TAYLOR umfaßt die Anwendung der Molekülgometrie auf Reaktionsmechanismen, wobei den Vorstellungen EYRINGS über aktive Zwischenverbindungen gefolgt wird. Ferner wird über neue Vorstellungen vom Einfluß der Geometrie von Katalysatorenoberflächen bei Hydrierungen und Dehydrierungen referiert. Ein ausgezeichnetes Kapitel von C. P. SMYTH orientiert über die Beziehungen zwischen Dipolmoment, Resonanz und Molekülstruktur. Besonders wertvoll erscheinen die aus neuesten Dipolmessungen erhaltenen Hinweise auf Resonanz bei ungesättigten aliphatischen Verbindungen.

Eine vortreffliche Darstellung der Struktur von Koordinationsverbindungen gibt W. C. FERNELIUS. Dieses Kapitel geht weit über den Rahmen eines bloßen Vortrags hinaus und stellt eine umfassende Darstellung eines wenig bekannten Spezialgebietes dar. Dasselbe gilt für den Beitrag von H. MARK über die Streuung von Licht in Lösungen von Polymeren. In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen und die Methodik des von DEBYE angegebenen Verfahrens zur Ermittlung des Durchschnittmolekulargewichts- und Größe von Makromolekülen eingehend erläutert.

In einem weiteren Kapitel berichtet B. E. WARREN über das Studium des ungeregelten Aufbaues verschiedener Materialien mittels Röntgenstrahlen. Nach einer kurzen Einführung in die Methodik der Strukturbestimmung mittels Röntgenstrahlen werden zwei Typen ungeregelter Strukturen anhand des Rubins und der Cu<sub>3</sub>Au-Legierung erörtert. Das letzte Kapitel über die Natur anorganischer Gesteine von M. W. TAMELE ist besonders im Hinblick auf deren Bedeutung als Katalysatorenmassen und -Träger bei industriellen Verfahren

aufschlußreich. Es kommen hier Fragen im Zusammenhang mit der Bildung und Eigenschaften anorganischer Gele zur Sprache.

C. A. GROB

### Unit Processes in Organic Synthesis

By P. H. GROGGINS, Editor in Chief. 931 pp., 3rd edition (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York and London, 1947) (\$7.50)

Im amerikanischen Sprachgebrauch haben sich in letzter Zeit die Begriffe «unit process» und «unit operation» eingebürgert. Während unter den ersten Begriff grundlegende chemische Reaktionen fallen, welche in technischem Maßstab durchgeführt werden, versteht man unter letzterem physikalische Maßnahmen, wie sie z. B. zur Trennung oder Lageveränderung von Stoffen vorgenommen werden.

Im vorliegenden Buch *Unit Processes* wird versucht, in systematischer Weise einen Überblick wichtiger, gut definierter Reaktionen, welche technisch verwendet werden, zu geben. Dabei werden nicht nur die eigentlichen Grundlagen der Reaktionen erklärt, sondern auch die Faktoren gewürdigt, welche zur erfolgreichen Anwendung eines Verfahrens in der Technik beitragen. In 13 Kapiteln sind auf diese Weise grundlegende Reaktionen wie Nitrierung, Alkylierung, Polymerisation usw. eingehend behandelt. Zahlreiche Diagramme und Abbildungen vermitteln das Verständnis für Detailprobleme der Reaktionen sowie für deren apparative Seite. Hinweise auf Originalliteratur sind zahlreich und auf den neuesten Stand gebracht.

Das Buch ist gegenüber den früheren Auflagen verbessert und modernisiert, indem der neuesten Entwicklung der chemischen Industrie, allerdings unter starker Betonung amerikanischer Verhältnisse, Rechnung getragen wurde. Mehrere Autoren, alles Spezialisten auf dem bearbeiteten Gebiet, haben Beiträge zu diesem Werk geliefert. Die einzelnen Kapitel sind deshalb vielleicht etwas ungleichmäßig ausgefallen.

Das Werk ist als Lehrbuch für angehende Chemiker und Ingenieurchemiker gedacht, denen es den Übergang von der Hochschule zum Betrieb erleichtern soll. Es wird aber auch für den bereits in der Industrie tätigen Chemiker von großem Nutzen sein.

C. A. GROB

### Fundamentals of Photography

By PAUL E. BOUCHER. Second edition  
395 pp., 19 plates, partly colored, \$7.50  
(D. Van Nostrand & Co., New York, 1947)

Dieses Buch möchte ich gerne in den Händen eines jeden sehen, der sich ernsthaft mit Photographie befaßt, sei es von Berufes wegen oder aus Liebhaberei, vorausgesetzt, daß er der englischen Sprache einigermaßen kundig ist. Es behandelt alle Fragen des Lichtbildes in prächtig klarer Darstellung unter stetiger Bezugnahme auf die photographische Praxis. Dem Anfänger bringt es eine leicht verständliche Einführung in die Kunde von den verschiedenen Aufnahmegeräten und deren Behandlung, unter besonderer Berücksichtigung der Kleinbildkameras, gibt ihm Anleitung zur Aufnahme und für seine Dunkelkammerarbeit. Den Fortgeschrittenen werden speziell die Kapitel über Farbenphotographie, Röntgenphotographie und die Verwendung von Infrarotmaterial interessieren. Diese Kapitel sind besonders dadurch wertvoll, daß sie stets den neuesten Stand

der Technik berücksichtigen, wie zum Beispiel die Verarbeitung der modernen Dreischichtfarbfilme und die Herstellung naturfarbiger Drucke nach dem Ansco-Printon-Prozeß. Endlich wird in einem abschließenden Kapitel die gesamte Filmtechnik besprochen.

Als Anhang finden wir eine Beschreibung von 25 einfachen Laboratoriumsversuchen, die sich sehr wohl auch für akademische Praktikumsübungen eignen.

Eine reichhaltige Rezeptsammlung sowie ein ausführliches Sachregister beschließen das auch drucktechnisch vorzüglich ausgestattete Werk.

F. BÜRKI

### The Formation of the Continents by Convection

By G. F. S. HILLS. 102 pp., 5 figs.  
(Edward Arnold & Co., London, 1947) (7s 6d)

La terre est probablement née d'une masse liquide. Elle est actuellement formée d'un noyau liquide de fer et d'autres métaux de 7000 km de diamètre, et d'une couche de silice entourant le noyau et ayant une épaisseur de 3000 km. C'est l'étude des tremblements de terre qui a permis de mesurer l'épaisseur de cette dernière couche. Les ondes *P* et *S* la traversent parce qu'elle est solide, mais seules les ondes *P* passent à travers le noyau, preuve que ce dernier est liquide. La couche de silice, initialement liquide, se refroidit tout d'abord par convection, puis seulement par conduction. La différence de température entre l'équateur et les pôles provoquée par la différence de radiation solaire, fut à l'origine de courants entre l'équateur et les pôles. Au début, le magma qui formait la couche de silice n'était pas aussi fluide que l'eau, mais il avait probablement la consistance de l'huile d'olive. La conséquence de la radiation solaire fut la formation d'un courant qui, provenant des profondeurs dans la région de l'équateur, arrivait à la surface, longeait celle-ci jusqu'aux pôles et redescendait à l'intérieur dans la région des deux pôles pour revenir à l'équateur par un sous-courant. En voyageant de l'équateur aux pôles, le magma se refroidit et la cristallisation commença. Les cristaux les plus légers (densité 2,54 à 2,76) les feldspaths flottèrent, les plus lourds, les olivines (densité 3,3 à 3,5) s'enfoncèrent à l'intérieur de la terre. Il se forma donc en chacun des pôles un radeau dont les dimensions augmentèrent jusqu'au moment où la viscosité croissante du magma arrêta leur formation. Ces deux radeaux sont les continents Laurasia (le bouclier canadien ainsi appelé à cause du fleuve St-Laurent, Laurentia) et Terre de Gondwana. Dès que la convection cessa, ils se rapprochèrent de l'équateur et finirent par se rejoindre. Ayant été formés de la même manière, ils avaient des étendues à peu près égales, respectivement 27 et 29 millions de milles carrés d'après les mesures effectuées sur les fragments actuels.

Telle est la théorie de la formation des continents par convection exposée par M. HILLS dans le premier chapitre de son ouvrage. Parmi les autres chapitres, citons celui qui est consacré à la séismologie dont l'importance est grande pour l'étude de l'intérieur de la terre, puisque seules les phases des tremblements de terre nous permettent de déterminer les épaisseurs des différentes couches et leur densité. La radio-activité n'est pas oubliée, car elle est une source de chaleur dont il faut tenir compte lorsqu'on étudie ce qui se passe dans la terre.

E. GUYOT

## **Teoria dell'urto ed unità biologiche elementari**

Di ADRIANO BUZZATI-TRAVERSO e LUIGI L. CAVALLI

32 fig., 254 pp.

(Casa editrice Longanesi & C., Milano 1948) (Lire 600)

In übersichtlicher Weise wird von den Verfassern ein zusammenfassender Überblick über die Strahlenreaktionen der biologischen Elementareinheiten (Gene, Virus, «Bakteriumkern») gegeben und das Zustandekommen des biologischen Effekts nach der Treffertheorie an Hand verschiedener strahlenbiologischer Experimente dargelegt. Die Ergebnisse der strahlenbiologischen Forschung der letzten Jahre, besonders die nordamerikanische und die deutsche Literatur, werden eingehend berücksichtigt. Dem Leser bietet sich dadurch die Gelegenheit, auch einen Einblick in die während der Kriegsjahre in den verschiedenen Ländern durchgeführten Versuche zu erhalten. Ein Verzeichnis der Literatur der neuesten Zeit vervollständigt das kleine lesenswerte Werk. U. COCCHI

## **Sexual Behavior of the Human Male**

(Das Sexualleben des Mannes)

By A. KINSEY, W. POMEROY, and C. MARTIN.

In 8°, 804 pp.

(W. B. Saunders Company, Philadelphia & London, 1948) (\$6.50).

Dieses Buch berechnet anhand von 5300 Sexualanamnesen weißrassiger Männer die prozentuale Häufigkeit der verschiedensten Manifestationsformen der männlichen Sexualität. Wohl noch nie hat ein rein wissenschaftliches Buch in so kurzer Zeit einen so enorm großen Leserkreis gefunden. Nicht nur unter Wissenschaftlern, nein, in jeder Bar, in jedem Tea-Room Amerikas wird über dieses Buch diskutiert. Die Veröffentlichung eines Referates in «Reader's Digest» hat weiterhin zur Popularität dieses Buches beigetragen.

Obwohl sich die Autoren alle erdenkliche Mühe geben, eine möglichst vielseitige Bevölkerungsauslese zu treffen und ihre Resultate durch verschiedene Kontrollen überprüften, wurden dennoch in den zahlreichen Abhand-

lungen über dieses Buch berechtigte Kritiken sowohl an der Methodik, mit welcher die Befunde erhalten wurden, als auch an der statistischen Auswertung der Befunde geäußert. Trotz alledem sind wir eher geneigt, die, besonders puncto Homosexualität, vorehelichen Geschlechtsverkehr, Masturbation usw. recht hohen Prozentsätze als dem aktuellen Vorkommen dieser Sexualformen in den USA. einigermaßen entsprechend anzunehmen. Problematischer erscheinen jedoch andere Aspekte dieses Buches. So scheint mir vor allem sehr fragwürdig, ob es angängig sei, in einem Buche, das ganz «naturwissenschaftlich» fast einzlig und allein die äußern, materiellen Manifestationsformen der Sexualität berechnet, weitgehende Urteile über die soziale und religiöse Ethik zu äußern oder wenigstens anzudeuten, ohne auch nur im geringsten auf die doch äußerst komplexen inter- und intrapsychischen Probleme und Konflikte einzugehen, die in einer recht komplizierten menschlichen Zivilisation, welche sich mit einer «Civilisation der Säugetiere» nicht ohne weiteres gleichschalten läßt, durch das Bestehen sexueller und anderer Triebe unter allen Umständen auftreten müssen. So gründlich und wissenschaftlich ihre «zoologischen» Untersuchungen sein mögen, so erschütternd naiv erscheinen auch die Urteile der Autoren, sobald diese das psychologische Gebiet erfassen. Als einziges Beispiel nehmen wir ihren Hinweis darauf, daß in den Vereinigten Staaten die Prostitution eigentlich nicht als ein wichtiges Problem angesehen werden könne, da ja eigentlich nur ein geringer Prozentsatz der männlichen sexuellen Befriedigung durch Prostituierte erhalten werde. Daneben kann man sich jedoch aus den Angaben der Autoren errechnen, daß es in den USA. etwa 100 000 Prostituierte geben muß. Sollte man nicht doch die Schicksale dieser 100 000 Menschen etwas näher berücksichtigen?

Bei der absoluten Einseitigkeit dieses wissenschaftlich sicher sehr wertvollen Buches muß es als geradezu katastrophal angesehen werden, daß es vor einen Leserkreis kommt, der zum großen Teil völlig unfähig ist, die Resultate im Rahmen der Gesamtpsychologie der Menschen und der menschlichen Gemeinschaft zu beurteilen.

J. HEUSCHER

## **Informations - Informationen - Informazioni - Notes**

### **ENGLAND**

#### **International Congress of Biochemistry**

The first International Congress of Biochemistry will be held at Cambridge from August 19 to 25 under the presidency of Prof. A. C. CHIBNATH, F.R.S. The work of the Congress has been divided into the following sections: Animal Nutrition and General Metabolism (Chairman: Sir JACK DRUMMOND, F.R.S.); Microbiological Chemistry (Miss M. STEPHENSON, F.R.S.); Enzymes and Tissue Metabolism (Prof. R. A. PETERS, M.D., F.R.S.); Proteins (Mr. K. BAILEY, P.H.D.); Chemical Biochemistry (Prof. E. J. KING, D.Sc.); Structure and Synthesis of biologically important Substances (Prof. A. R. TODD, F.R.S.); Cytochemistry (Prof. J. N. DAVIDSON, M.D.); Biological Pigments—Oxygen Carriers and Oxidizing Catalysts (Prof. D. KEILIN, F.R.S.); Hormones and Steroids (Prof. F. G. YOUNG, D.Sc.); Chemotherapy and Immunochemistry (Sir CHARLES HARRINGTON, F.R.S.); Plant Biochemistry (Mr. C. S. HANES, F.R.S.); Industrial Fermentations

(Mr. H. J. BUNKER). Prof. E. C. DODDS, M.D., F.R.S., is Chairman of the Executive Committee, and further informations may be had from the Honorary Organizer of the Congress, 56, Victoria Street, London, S.W. 1.

#### **Genetical Society, 100th Meeting**

The Genetical Society of Great Britain, founded in 1919 by WILLIAM BATESON, will hold its 100th Meeting on June 30, and July 1, 1949, in Cambridge. To mark the occasion guest speakers will review the early days of Genetics, and there will also be comprehensive demonstrations of genetical work now in progress in Great Britain. Genetical Societies abroad have been informed of this Meeting, to which all geneticists are cordially invited. Details may be obtained from the Secretaries:

G. PONTECORVO, Department of Genetics, The University, Glasgow, W. 2, and

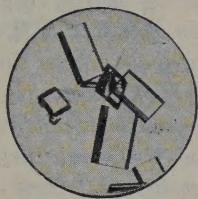
H. G. CALLAN, Institute of Animal Genetics, The University, Edinburgh, 9.

# SECALE-ALKALOIDE SANDOZ

Die Chemiker und Pharmakologen der Sandoz AG. sind an der Aufklärung der Mutterkorn-Chemie und -Pharmakologie führend beteiligt.

## Polypeptidalkaloide

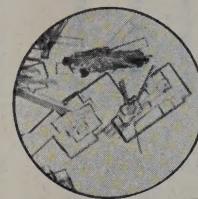
### 1. Brenztraubensäuregruppe



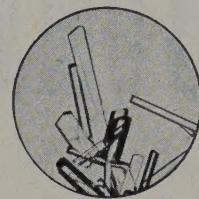
Ergotamin



Ergotaminin



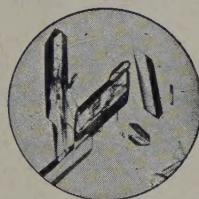
Ergosin



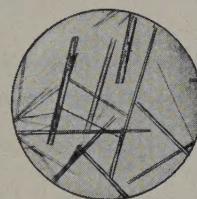
Ergosinin

Smith und Timmis 1937

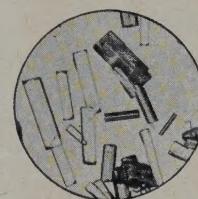
### 2. Dimethylbrenztraubensäuregruppe



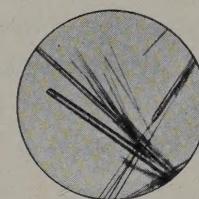
Ergocristin



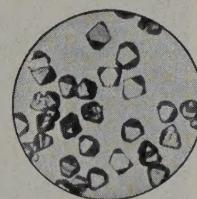
Ergocristinin



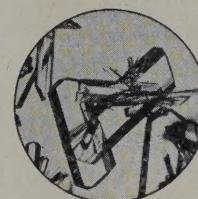
Ergokryptin



Ergokryptinin



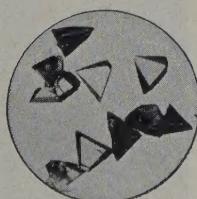
Ergocornin



Ergocorninin

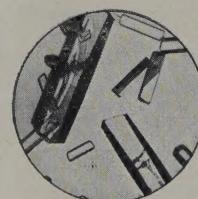
Stoll und Hofmann 1943

## Alkanolamidalkaloide



Ergobasin

Stoll und Burckhardt 1935



Ergobasinin

Smith und Timmis 1936

(Partialsynthese: Stoll und Hofmann 1936)

Kennen Sie die naturwissenschaftliche Monatsschrift für jung und alt?

# LEBEN UND UMWELT

Aufsätze aus dem Gebiete der Biologie, Medizin, Technik, Geologie und Länderkunde, allgemeinverständlich, aber wissenschaftlich einwandfrei geschrieben, werden durch Denkaufgaben und einen Frage- und Antwortteil ergänzt. Leben und Umwelt wird von der Vereinigung Schweizerischer Naturwissenschaftslehrer im Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau, herausgegeben.

## Aus dem Inhalt der letzten Nummern:

Roy Steiner: Einige Ergebnisse und Probleme der neueren Krebsforschung; Dr. A. Kaufmann: Steine, die vom Himmel fallen; W. Studer: Die Eisheiligen im Spiegel der Naturwissenschaft; Dr. A. Wallenborn: Geheimnisvolle Zahl «Pi»; Dr. M. Oppenheim: Von der großen Operation zur kleinen Tablette; Dr. H. Liniger: Die Entstehung von Pfahlbauten; R. Richterich: Schwämme des Süßwassers; F. R. Weber: Pflanzensoziologie; Dr. Ing. Walter W. G. Hübner: Farbiges Aluminium – Spiegel aus Aluminium; Carl Stemmler-Morath: Wie fressen unsere Kröten?; E. Rahm: Wohnungsnot bei Pilzen; H. Fehlinger: Europäer in den Tropen; W. Studer: Mond und Wetter; Dr. Fritz Crotogino: Kalisalze; Fred Pol: Ist Schlangenfurcht angeboren?; Dipl.-Ing. E. Bachmann: Das magische Quadrat; W. Gigon und J. Haller: Manganelzagerstätten; E. Maracet: Alterskrankheiten Pflanzen; Kurt von Büren: Über das Wirtschaftsleben unserer deutschsprechenden Tessiner; Theo Diener: Woher stammt der Mais?

12 Hefte im Jahr für nur Fr. 5.20

Verlangen Sie beim Verlag gratis ein Probeheft

Die Zeitschrift  
für alle Bildungsbeflissen und Lebenden

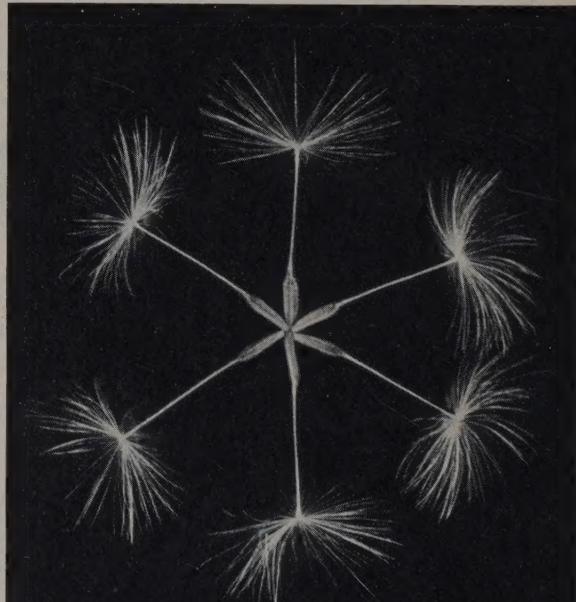
# Prisma

Schweizerische Monatsschrift für  
NATUR · FORSCHUNG · TECHNIK

Diese populärwissenschaftliche Zeitschrift bringt in ihren reichbebilderten Heften: Allgemeinverständliche Deutungen des modernen Weltbildes - Leichtfaßliche Darstellungen neuer Forschungsergebnisse auf seriöser, wissenschaftlich einwandfreier Grundlage - Interessante Schilderungen aus allen Wissensgebieten - Umfassende Berichterstattung über die Fortschritte der Technik - Aktuelle Rundschau - Kurzberichte über neue Forschungsergebnisse in der Rubrik «Spektrum».

Einzelheft Fr. 1.90, Jahresabonnement Fr. 19.-  
Ausland zuzüglich Porto

Verlangen Sie Bezugsquellen nachweis vom Verlag  
HUBER & CO. AG., FRAUENFELD (SCHWEIZ)



Clichés  
**STEINER+CO**  
Schützenmattstrasse 31  
Telephon 49910/49919  
Basel